

## IMAGE FORMING METHOD AND TONER

**Patent number:** JP2002296829  
**Publication date:** 2002-10-09  
**Inventor:** OMURA TAKESHI; YAMANE KENJI; KOBAYASHI  
YOSHIAKI; OSHIBA TOMOMI; KOZURU HIROYUKI;  
KUSHI SAYURI  
**Applicant:** KONICA CORP  
**Classification:**  
- international: G03G9/08; G03G9/087; G03G15/08; G03G21/10  
- european:  
**Application number:** JP20010099230 20010330  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP2002296829

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an image forming method in which a cleaning blade is less liable to wear, the service life of a photoreceptor is prolonged because of suppressed wear of the photoreceptor and prevented toner filming, image fog and image blurring are not caused even in printing at high temperature and high humidity and a fine dot image uniform in halftone and having little scattered toner is obtained and to provide a toner.

**SOLUTION:** In the image forming method having a step for cleaning a residual image on an image forming body after a latent image on the image forming body is developed with a toner to form an image and this image is transferred to a transfer material, the crossed axes angle  $\phi$  between the holder of a cleaning blade and the image forming body is  $<90^\circ$  and the toner contains 1.0-7.0 number % particles of  $\leq 3.17 \mu\text{m}$  based on the whole toner and contains a metallic salt of a fatty acid whose number average particle diameter is  $0.5\text{--}4.0 \mu\text{m}$ .

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-296829  
(P2002-296829A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページ (参考)	
G 0 3 G 9/08	3 7 2	G 0 3 G 9/08	3 7 2	2 H 0 0 6
	3 7 1		3 7 1	2 H 0 7 7
	3 7 4		3 7 4	2 H 1 3 4
	3 7 5		3 7 5	
9/087			3 8 1	
審査請求 未請求 請求項の数33 O L (全 39 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2001-99230 (P2001-99230)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目28番2号

(72) 発明者 大村 健

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 山根 健二

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 小林 義彰

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法及びトナー

(57) 【要約】

【課題】 クリーニングブレードの減耗が少なく、感光体の減耗を少なくし、トナーフィルミングを発生させないことで感光体の寿命を延ばし、高温高湿でプリントしても画像カブリや画像ぼけがなく、ハーフトーンが均一で、且つ微細ドットのトナー散りが少ない画像が得られる画像形成方法及びトナーの提供。

【解決手段】 像形成体上の潜像をトナーを用いて現像して画像を形成し、該画像を転写材に転写して後、像形成体像上の残留画像をクリーニングする工程を有する画像形成方法において、クリーニングブレードのホルダーと像形成体のなす交差角 $\phi$ が $90^\circ$ 未満であり、該トナーが個数基準で $3.17\mu\text{m}$ 以下の粒子をトナー全体の $1.0\sim 7.0$ 個数%含み、個数平均粒径が $0.5\sim 4.0\mu\text{m}$ の脂肪酸金属塩を含有させたトナーであることを特徴とする画像形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機感光層を具備した像形成体上の潜像を、トナーを用いて現像してトナー画像を形成し、該トナー画像を転写材に転写した後、像形成体上の残留トナーをクリーニングする工程を有する画像形成方法において、該クリーニングは基部をホルダーに支持した弾性クリーニングブレードの先端を像形成体に接触させて行い、該弾性クリーニングブレードのホルダーと像形成体のなす交差角 $\phi$ が $90^\circ$ 未満であり、トナーの個数平均粒径が $4\sim 9\mu\text{m}$ で、個数基準粒径 $3.17\mu\text{m}$ 以下のトナー成分を、トナー全体の $1.0\sim 7.0$ 個数%含有し、個数平均粒径が $0.5\sim 4.0\mu\text{m}$ の脂肪酸金属塩を含有するトナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 前記トナーが、研磨性外部添加剤及び外部添加剤を含有することを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 クリーニングされたトナーを現像工程に戻して再利用することを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 前記個数基準粒径で $3.17\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子を $1\sim 4.5$ %含み、前記個数平均粒径が $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ の脂肪酸金属塩を含有するトナーを用いることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項5】 前記脂肪酸金属塩を $0.02\sim 2.0$ 質量部含有するトナーを用いることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項6】 前記脂肪酸金属塩を $0.04\sim 1.0$ 質量部含有するトナーを用いることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項7】 円形度係数が $0.750\sim 0.960$ の前記研磨性外部添加剤をトナーに含有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項8】 前記研磨性外部添加剤が、チタン酸ストロンチウムであるトナーを用いることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項9】 前記トナーが、有機微粒子の表面に、個数平均一次粒径が $5\sim 100\text{nm}$ の無機微粒子を固着度 $20\sim 75\%$ に固着した無機/有機複合微粒子を含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項10】 トナー粒子の表面に存在する外部添加剤が、 $0.005\sim 0.025\mu\text{m}$ のものが $65\sim 95$ 個数%、 $0.025\sim 0.080\mu\text{m}$ のものが $4\sim 34$ 個数%、 $0.080\sim 0.500\mu\text{m}$ のものが $0.3\sim 10$ 個数%付着するトナー粒子に、個数平均粒径が $0.5\sim 5.0\mu\text{m}$ の研磨性外部添加剤を含有するトナーを用いることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に

記載の画像形成方法。

【請求項11】 個数平均粒径が $0.005\sim 0.015\mu\text{m}$ のシリカa、個数平均粒径が $0.020\sim 0.080\mu\text{m}$ のシリカb、個数平均粒径が $0.015\sim 0.070\mu\text{m}$ の酸化チタンc、個数平均粒径が $0.08\sim 0.2\mu\text{m}$ の酸化チタンdの外部添加剤を有するトナー粒子に、個数平均粒径が $0.5\sim 5.0\mu\text{m}$ の研磨性外部添加剤を含有しているトナーを用いることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項12】 形状係数の変動係数が $16\%$ 以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が $27\%$ 以下であって、形状係数が $1.0\sim 1.6$ の範囲にあるトナー粒子の割合が $65$ 個数%以上であるトナーを用いることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項13】 角がないトナー粒子の割合が、 $50$ 個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が $27\%$ 以下であって、形状係数が $1.0\sim 1.6$ の範囲にあるトナー粒子の割合が $65$ 個数%以上であるトナーを用いることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項14】 形状係数が $1.2\sim 1.6$ の範囲にあるトナー粒子の割合が $65$ 個数%以上であり、形状係数の変動係数が $16\%$ 以下であるトナー粒子からなるトナーを用いることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項15】 トナー粒子の粒径を $D(\mu\text{m})$ とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を $0.2$ の間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数( $m1$ )と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数( $m2$ )との和( $M$ )が $70\%$ 以上であるトナーを用いることを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項16】 水系媒体中で粒子を形成して得られるトナーを用いることを特徴とする請求項1～15のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項17】 樹脂粒子を水系媒体中で凝集、融着させて得られるトナーを用いることを特徴とする請求項1～16のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【請求項18】 有機感光層を具備した像形成体上の潜像を、トナーを用いて現像してトナー画像を形成し、該トナー画像を転写材に転写した後、像形成体上の残留トナーをクリーニングする工程を有する画像形成方法において、該クリーニングは基部をホルダーに支持された弾性クリーニングブレードの先端を像形成体に接触させて行い、該弾性クリーニングブレードのホルダーと像形成体のなす交差角 $\phi$ が $90^\circ$ 未満であ

り、トナー個数平均粒径が $4\sim 9\mu\text{m}$ で、個数基準粒径 $3.17\mu\text{m}$ 以下のトナー成分を、トナー全体の $1.0\sim 7.0$ 個数%含有し、個数平均粒径が $0.5\sim 4.0\mu\text{m}$ の脂肪酸金属塩を含有していることを特徴とするトナー。

【請求項19】 前記トナーが、研磨性外部添加剤及び外部添加剤を含有していることを特徴とする請求項18に記載のトナー。

【請求項20】 前記個数基準粒径で $3.17\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子を $1\sim 4.5\%$ 含み、個数平均粒径が $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ の脂肪酸金属塩を含有することを特徴とする請求項18又は19に記載のトナー。

【請求項21】 前記脂肪酸金属塩を $0.02\sim 2.0$ 質量部含有することを特徴とする請求項18～20のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項22】 前記脂肪酸金属塩を $0.04\sim 1.0$ 質量部含有することを特徴とする請求項18～21のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項23】 円形度係数が $0.750\sim 0.960$ の前記研磨性外部添加剤をトナーに含有することを特徴とする請求項18～22のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項24】 前記研磨性外部添加剤が、チタン酸ストロンチウムであることを特徴とする請求項18～23のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項25】 有機微粒子の表面に個数平均一次粒径が $5\sim 100\text{nm}$ の無機微粒子を固着度 $20\sim 75\%$ に固着した無機/有機複合微粒子を有することを特徴とする請求項18～24のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項26】 トナー粒子の表面に存在する外部添加剤が、 $0.005\sim 0.025\mu\text{m}$ のものが $65\sim 95$ 個数%、 $0.025\sim 0.080\mu\text{m}$ のものが $4\sim 34$ 個数%、 $0.080\sim 0.500\mu\text{m}$ のものが $0.3\sim 10$ 個数%付着したトナー粒子に、個数平均粒径が $0.5\sim 5.0\mu\text{m}$ の研磨性外部添加剤を含有させることを特徴とする請求項18～25のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項27】 個数平均粒径が $0.005\sim 0.015\mu\text{m}$ のシリカa、個数平均粒径が $0.020\sim 0.080\mu\text{m}$ のシリカb、個数平均粒径が $0.015\sim 0.070\mu\text{m}$ の酸化チタンc、個数平均粒径が $0.08\sim 0.2\mu\text{m}$ の酸化チタンdでの外部添加剤を外部添加するトナー粒子に、個数平均粒径が $0.5\sim 5.0\mu\text{m}$ の研磨性外部添加剤を含有させることを特徴とする請求項18～26のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項28】 形状係数の変動係数が $16\%$ 以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が $27\%$ 以下であって、形状係数が $1.0\sim 1.6$ の範囲にあるトナー粒子の割合が $65$ 個数%以上であることを特徴とする請求項18～27のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項29】 角がないトナー粒子の割合が $50$ 個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が $27\%$ 以下であって、形状係数が $1.0\sim 1.6$ の範囲にあるトナー粒子の割合が $65$ 個数%以上であることを特徴とする請求項18～28のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項30】 形状係数が $1.2\sim 1.6$ の範囲にあるトナー粒子の割合が $65$ 個数%以上であり、形状係数の変動係数が $16\%$ 以下であるトナー粒子からなることを特徴とする請求項18～29のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項31】 トナー粒子の粒径を $D(\mu\text{m})$ とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を $0.23$ 間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数( $m1$ )と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数( $m2$ )との和

(M)が $70\%$ 以上であることを特徴とする請求項18～30のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項32】 水系媒体中で粒子を形成して得られることを特徴とする請求項18～31のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項33】 樹脂粒子を水系媒体中で凝集、融着させて得られることを特徴とする請求項18～32のいずれか1項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機感光層を具備した像形成体上の潜像を、トナーを用いて現像して画像を形成する画像形成方法及びトナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、電子写真方式の画像形成装置に用いられる像形成体としては有機光導電性物質を含有する有機感光体が最も広く用いられている。従来、有機感光体上で現像され転写工程を経て感光体上に残留したトナーはクリーニングブレードにより回収され破棄されていたが、近年、経済性、環境安全性の面から回収されたトナーを搬送スクリーン等により、再び現像器中に戻して再度現像用トナーとして利用する、いわゆるトナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法が注目されている。

【0003】しかしながら、クリーニングブレードにより回収され、搬送部材で現像部へ搬送された回収トナーは、ストレスで劣化しているため、トナーが繰り返し使用されるトナーリサイクルシステムにおいてはクリーニングに種々の問題を発生させがちである。

【0004】又、電子写真方式の画像形成方法は、近年のデジタル技術の進展によりデジタル画像の形成が主流となっている。デジタル方式の画像形成方法は $1200\text{dpi}$ (但し、 $\text{dpi}$ とは $2.54\text{cm}$ 当たりのドット

数を表す。)等の画面の小さなドット画像を顕像化することを基本にしておき、これらの小さなドット画像を忠実に再現する高画質技術が要求されている。

【0005】この高画質技術の実現のために最も重要な技術の一つがトナーに関する技術である。これまで電子写真画像の形成にはバインダ樹脂と顔料を混合、混練後に粉砕して得られるトナー粉体を分級して得られるトナーが主として用いられてきた。この様な製造工程を経て得られたトナーは、トナー粒子の粒度分布を均一化するのに限界があり、トナー粒子の粒度分布、及び形状の均一化が不十分である。この様なトナーを用いた電子写真画像では十分な高画質化を達成するのが困難であった。

【0006】一方、トナー粒子の粒度分布、及び形状の均一化を達成する手段としては、重合トナーを用いた電子写真用現像剤、或いは画像形成方法が提案されている。該重合トナーは、原料モノマーを水系で均一に分散した後に重合させトナーを製造することから、トナーの粒度分布及び形状が均一になる。

【0007】ここで前記重合トナーを有機感光体を用いた画像形成装置に採用するとき、新たな技術課題が発生している。即ち、該重合トナーはトナー形状がモノマーを水系で分散し、重合した上で形成されるため、ほぼ球形の形状に作製される。

【0008】球形形状の転写残留トナーは有機感光体との付着力が高く、クリーニングブレード及び感光体の減耗が促進され、クリーニングブレード及び感光体寿命が縮まる問題があった。又、クリーニング不良を起こしやすく、画像汚れの発生、帯電部材の汚染等の問題があった。

【0009】クリーニング不良発生を防止するためのクリーニング助剤として、脂肪酸金属塩を添加する技術は公知である。又、特開平11-323396号公報には、平均粒径が $4\mu\text{m}$ 以下であり $10\mu\text{m}$ より大きな粒子の割合が全体の4質量%以下である金属石鹸粒子、即ち脂肪酸金属塩粒子が提案されている。

【0010】一般に脂肪酸金属塩粒子の粒子径を小さくすると、脂肪酸金属塩が感光体の表面を保護するとともに、クリーニング性を向上させる。しかしながら、吸水性の高い脂肪酸金属塩がトナー表面を被覆(フィルミング)すると、トナーの帯電性、或いは帯電保持能が低下する。特に高温高湿でプリントするとカブリが発生したり、画像形成装置を長時間停止した後、プリントすると階調性が変動し、イメージ画像が暗く見える等の問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を鑑み提案されたものであり、その目的とするところは、クリーニングブレードの減耗を少なく、長期にわたりトナーのすり抜けを発生させず、感光体の減耗を少なくし、トナーフィルミングを発生させないことにより感光

体の寿命を延ばし、高温高湿でプリントしても画像カブリや画像ぼけがなく、ハーフトーンが均一で、且つ微細ドットのトナー散りが少ない画像が得られる画像形成方法とトナーを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は下記構成を採ることにより達成される。

【0013】1. 有機感光層を具備した像形成体上の潜像を、トナーを用いて現像してトナー画像を形成し、該トナー画像を転写材に転写した後、像形成体像上の残留トナーをクリーニングする工程を有する画像形成方法において、該クリーニングは基部をホルダーに支持した弾性クリーニングブレードの先端を像形成体に接触させて行い、該弾性クリーニングブレードのホルダーと像形成体のなす交差角 $\phi$ が $90^\circ$ 未満であり、トナーの個数平均粒径が $4\sim 9\mu\text{m}$ で、個数基準粒径 $3.17\mu\text{m}$ 以下のトナー成分を、トナー全体の $1.0\sim 7.0$ 個数%含有し、個数平均粒径が $0.5\sim 4.0\mu\text{m}$ の脂肪酸金属塩を含有するトナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

【0014】2. 前記トナーが、研磨性外部添加剤及び外部添加剤を含有することを特徴とする前記1項に記載の画像形成方法。

【0015】3. クリーニングされたトナーを現像工程に戻して再利用することを特徴とする前記1又は2項に記載の画像形成方法。

【0016】4. 前記個数基準粒径で $3.17\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子を $1\sim 4.5\%$ 含み、前記個数平均粒径が $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ の脂肪酸金属塩を含有するトナーを用いることを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0017】5. 前記脂肪酸金属塩を $0.02\sim 2.0$ 質量部含有するトナーを用いることを特徴とする前記1～4項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0018】6. 前記脂肪酸金属塩を $0.04\sim 1.0$ 質量部含有するトナーを用いることを特徴とする前記1～5項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0019】7. 円形度係数が $0.750\sim 0.960$ の前記研磨性外部添加剤をトナーに含有することを特徴とする前記1～6項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0020】8. 前記研磨性外部添加剤が、チタン酸ストロンチウムであるトナーを用いることを特徴とする前記1～7項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0021】9. 前記トナーが、有機微粒子の表面に、個数平均一次粒径が $5\sim 100\text{nm}$ の無機微粒子を固着度 $20\sim 75\%$ に固着した無機/有機複合微粒子を含有することを特徴とする前記1～8項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0022】10. トナー粒子の表面に存在する外部添

加剤が、0.005～0.025 $\mu\text{m}$ のものが65～95個数%、0.025～0.080 $\mu\text{m}$ のものが4～34個数%、0.080～0.500 $\mu\text{m}$ のものが0.3～10個数%付着するトナー粒子に、個数平均粒径が0.5～5.0 $\mu\text{m}$ の研磨性外部添加剤を含有するトナーを用いることを特徴とする前記1～9項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0023】11. 個数平均粒径が0.005～0.015 $\mu\text{m}$ のシリカa、個数平均粒径が0.020～0.080 $\mu\text{m}$ のシリカb、個数平均粒径が0.015～0.070 $\mu\text{m}$ の酸化チタンc、個数平均粒径が0.08～0.2 $\mu\text{m}$ の酸化チタンdの外部添加剤を有するトナー粒子に、個数平均粒径が0.5～5.0 $\mu\text{m}$ の研磨性外部添加剤を含有しているトナーを用いることを特徴とする前記1～10項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0024】12. 形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であって、形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを用いることを特徴とする前記1～11項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0025】13. 角がないトナー粒子の割合が、50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であって、形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを用いることを特徴とする前記1～12項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0026】14. 形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子からなるトナーを用いることを特徴とする前記1～13項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0027】15. トナー粒子の粒径をD( $\mu\text{m}$ )とすると、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であるトナーを用いることを特徴とする前記1～14項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0028】16. 水系媒体中で粒子を形成して得られるトナーを用いることを特徴とする前記1～15項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0029】17. 樹脂粒子を水系媒体中で凝集、融着させて得られるトナーを用いることを特徴とする前記1～16項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0030】18. 有機感光層を具備した像形成体上の潜像を、トナーを用いて現像してトナー画像を形成し、

10

該トナー画像を転写材に転写した後、像形成体像上の残留トナーをクリーニングする工程を有する画像形成方法に用いるトナーにおいて、該クリーニングは基部をホルダーに支持された弾性クリーニングブレードの先端を像形成体に接触させて行い、該弾性クリーニングブレードのホルダーと像形成体のなす交差角 $\phi$ が90°未満であり、トナー個数平均粒径が4～9 $\mu\text{m}$ で、個数基準粒径3.17 $\mu\text{m}$ 以下のトナー成分を、トナー全体の1.0～7.0個数%含有し、個数平均粒径が0.5～4.0 $\mu\text{m}$ の脂肪酸金属塩を含有していることを特徴とするトナー。

【0031】19. 前記トナーが、研磨性外部添加剤及び外部添加剤を含有していることを特徴とする前記18項に記載のトナー。

【0032】20. 前記個数基準粒径で3.17 $\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子を1～4.5%含み、個数平均粒径が0.5～3.0 $\mu\text{m}$ の脂肪酸金属塩を含有することを特徴とする前記18又は19項に記載のトナー。

20

【0033】21. 前記脂肪酸金属塩を0.02～2.0質量部含有することを特徴とする前記18～20項のいずれか1項に記載のトナー。

【0034】22. 前記脂肪酸金属塩を0.04～1.0質量部含有することを特徴とする前記18～21項のいずれか1項に記載のトナー。

【0035】23. 円形度係数が、0.750～0.960の前記研磨性外部添加剤をトナーに含有することを特徴とする前記18～22項のいずれか1項に記載のトナー。

30

【0036】24. 前記研磨性外部添加剤が、チタン酸ストロンチウムであることを特徴とする前記18～23項のいずれか1項に記載のトナー。

【0037】25. 前記有機微粒子の表面に個数平均一次粒径が5～100nmの無機微粒子を固着度20～75%に固着した無機/有機複合微粒子を有することを特徴とする前記18～24項のいずれか1項に記載のトナー。

40

【0038】26. トナー粒子の表面に存在する外部添加剤が、0.005～0.025 $\mu\text{m}$ のものが65～95個数%、0.025～0.080 $\mu\text{m}$ のものが4～34個数%、0.080～0.500 $\mu\text{m}$ のものが0.3～10個数%付着したトナー粒子に、個数平均粒径が0.5～5.0 $\mu\text{m}$ の研磨性外部添加剤を含有させることを特徴とする前記18～25項のいずれか1項に記載のトナー。

【0039】27. 個数平均粒径が0.005～0.015 $\mu\text{m}$ のシリカa、個数平均粒径が0.020～0.080 $\mu\text{m}$ のシリカb、個数平均粒径が0.015～0.070 $\mu\text{m}$ の酸化チタンc、個数平均粒径が0.08～0.2 $\mu\text{m}$ の酸化チタンdでの外部添加剤を外部添加するトナー粒子に、個数平均粒径が0.5～5.0 $\mu\text{m}$

mの研磨性外部添加剤を含有させることを特徴とする前記18～26項のいずれか1項に記載のトナー。

【0040】28. 形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であって、形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする前記18～27項のいずれか1項に記載のトナー。

【0041】29. 角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であって、形状係数が1.0～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることを特徴とする前記18～28項のいずれか1項に記載のトナー。

【0042】30. 形状係数が1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子からなることを特徴とする前記18～29項のいずれか1項に記載のトナー。

【0043】31. トナー粒子の粒径をD(μm)とするとき、自然対数lnDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であることを特徴とする前記18～30項のいずれか1項に記載のトナー。

【0044】32. 水系媒体中で粒子を形成して得られることを特徴とする前記18～31項のいずれか1項に記載のトナー。

【0045】33. 樹脂粒子を水系媒体中で凝集、融着させて得られることを特徴とする前記18～32項のいずれか1項に記載のトナー。

【0046】即ち、本発明者らは、個数基準の粒度分布で3.17μm以下のトナー微粒子をカットすると、それまでトナー微粒子で占有されていた粒度分布の領域に空隙が生ずるので、その空隙に0.5～4.0μmの脂肪酸金属塩粒子を添加し、空隙を埋めることでトナー表面を脂肪酸金属塩がフィルミングするのを防止出来ることを見出した。同時に本発明者らは、3.17μm以下のトナー微粒子をカットすると感光体の減耗が少なくなることも見出した。それは、感光体との付着力が強いトナー微粒子がクリーニングブレード押接部に蓄積してトナーから遊離した外部添加剤を巻き込み、感光体を減耗させていたものが、トナー微粒子の代わり0.5～4.0μmの脂肪酸金属塩粒子が選択的にクリーニングブレード押接部に集中するため、従来より脂肪酸金属塩が効果的に機能するためであると推定している。

【0047】個数基準粒径3.17μm以下のトナー成分をトナー全体の1.0～7.0個数%含有するトナーは、樹脂粒子を水系媒体中で凝集、融着させてトナー粒

子を製造する課程で、樹脂粒子の大きさ、凝集、融着の条件等をコントロールする方法で製造することが出来る。

【0048】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

「トナーの個数基準の粒度分布」本発明のトナーは、個数基準粒径3.17μm以下のトナー成分をトナー全体の1.0～7.0個数%含有するものであり、好ましくは1.0～4.5個数%含有するものである。7.0個数%を超えるとクリーニングブレード、感光体の減耗が大きくなり、1.0個数%未満ではクリーニングブレードの振動が増加し、クリーニングをしきれないトナー、いわゆるトナーのすり抜けが発生しやすい。

【0049】又、本発明のトナーの粒径は、個数平均粒径で4～9μmであることが好ましく、5～8μmがより好ましい。このトナー粒径は、重合トナーの製造方法において、凝集剤(塩析剤)の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、重合体の組成を変えることによって制御することが出来る。

【0050】個数平均粒径が4.5～9μmであると、転写効率が高くなりハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

【0051】トナーの個数基準の粒度分布の測定、個数平均粒径の測定は、コールターカウンターTA-2、コールターマルチサイザー(コールター社製)、SLAD1000型レーザー回折式粒径測定装置(島津製作所社製)等を用いて測定することが出来る。

【0052】本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース(日科機社製)、パーソナルコンピュータを接続して使用した。

【0053】尚、本発明においては、個数基準粒径3.17μm以下のトナー成分をトナー全体の1.0～7.0個数%含有するトナーとするための具体的な手段としては、重合性単量体を水系媒体中で重合する、より具体的には樹脂粒子を水系媒体中で凝集、融着させて重合する方法を用いることで達成されるものである。

【0054】「脂肪酸金属塩」本発明に係る脂肪酸金属塩の個数平均粒径は0.5～4.0μmである。0.5μm未満であると、脂肪酸金属塩がトナー表面をフィルミングしやすく、4.0μmを越えると、クリーニングブレードや感光体の減耗が発生しやすい。

【0055】本発明に係る脂肪酸金属塩は、10μmを越える粒子の含有率が4質量%以下であることが好ましく、含有しないことがより好ましい。10μmを越える粒子は感光体表面に傷を付けるため、感光体の寿命を短縮する。

【0056】本発明のトナーは、脂肪酸金属塩未添加のトナー粒子100質量部に対して脂肪酸金属塩を0.02～2.0質量部含有するのが好ましく、0.04～1.0質量部含有するのがより好ましい。2.0質量部

を越える量では、クリーニングブレードの減耗量が増加し、クリーニング性が低下する。一方、0.02質量部より少なくは感光体へのトナーフィルミングを防止する効果が小さくなる。

【0057】又、本発明に係る脂肪酸金属塩の円形度係数は、0.750～0.960が好ましく、0.820～0.950がより好ましい。

【0058】円形度係数がこの範囲であることで、クリーニングブレードと感光体の摺動性が向上し、クリーニングブレードの微細な振動が減少することでトナーのすり抜けを防止することが出来る。0.960を超えると脂肪酸金属塩が感光体表面に塗布される量が少なすぎ感光体の減耗を防止する機能が低くなり、0.750未満では感光体表面に塗布される量が過大となり高温高湿下で画像ぼけ（画像流れとも云う）が発生しやすくなる。円形度係数の測定は、フロー式粒子像分析装置「FPIA-2000」（東亜医用電子社製）を使用して行うことが出来る。

【0059】本発明に用いられる脂肪酸金属塩としては、高級脂肪酸金属塩を挙げることが出来る。前記高級脂肪酸金属塩の具体例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸銅、ステアリン酸マグネシウム等のステアリン酸金属塩、オレイン酸亜鉛、オレイン酸マンガン、オレイン酸鉄、オレイン酸銅、オレイン酸マグネシウム等のオレイン酸金属塩、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸銅、パルミチン酸マグネシウム等のパルミチン酸金属塩、リノール酸亜鉛、リノール酸亜鉛等のリノール酸金属塩、リシノール酸亜鉛、リシノール酸リチウム等のリシノール酸金属塩等が挙げられる。

【0060】クリーニングブレードの減耗、感光体の減耗を防止する観点からは脂肪酸カルシウム塩が特に好ましい。

【0061】次に、本発明に係る脂肪酸金属塩粒子の好適な製造方法について説明する。製造の原材料としては、脂肪酸塩水溶液（以下、（a）成分とも云う）と無機金属塩（以下、（b）成分とも云う）の水溶液又は分散液が用いられる。

【0062】前記脂肪酸塩水溶液の作製に用いられる脂肪酸塩としては、炭素数4～30の脂肪酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩が挙げられる。該脂肪酸は飽和又は不飽和のいずれであってもよく、又、直鎖状或いは分岐状のいずれであってもよい。このような脂肪酸の例としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ミリストレイン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、アラキシン酸、リシノレイン酸、リノレイン酸、ベヘニン酸及びエルカ酸等の単体脂肪酸のナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属塩又は

アンモニウム塩、或いは、牛脂脂肪酸、大豆油脂肪酸、やし油脂肪酸及びパーム油脂肪酸等の動植物油脂由来の脂肪酸のナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩が挙げられる。

【0063】これらの中で、炭素数10～24、特に炭素数12～22を有する脂肪酸のナトリウム及びカリウム等のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩が好ましい。これらの脂肪酸は単独で用いてもよく、二種類以上組み合わせる用いてもよい。

【0064】炭素数4未満の脂肪酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩を用いた場合は、得られる脂肪酸金属塩の水に対する溶解度が高いので、収率が低下する。一方、炭素数が30を越える脂肪酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩を用いた場合は、水に対する溶解度が低すぎて、水溶液濃度が低くなり、生産効率が低下する。

【0065】前記脂肪酸塩水溶液中の上記脂肪酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の含有量は、0.001～2質量%の範囲で選定される。この含有量が0.001質量%未満では、得られる脂肪酸金属塩量が反応液量に対して著しく低くなるため生産効率が悪く、実用的ではない。又、2質量%を越えると、得られる脂肪酸金属塩粒子の平均粒径が大きくなるおそれがある。得られる脂肪酸金属塩の量及びその粒径等を考慮すると、水溶液中の上記脂肪酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩の好ましい含有量は、0.5～1.5質量%の範囲である。

【0066】本発明に用いられる無機金属塩の水溶液又は分散液の作製に用いられる無機金属塩の例としては、カルシウム、バリウム及びマグネシウム等のアルカリ土類金属の塩化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩或いはリン酸塩等、或いは、チタン、亜鉛、銅、マンガン、カドミウム、水銀、ジルコニウム、鉛、鉄、アルミニウム、コバルト、ニッケル、リチウム及び銀等の金属の塩化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩或いはリン酸塩等を挙げることが出来る。これらの物質は単独で用いてもよく、二種類以上組み合わせる用いてもよい。

【0067】無機金属塩の水溶液又は分散液中の上記無機金属塩の含有量は、0.001～2質量%の範囲で選定される。この含有量が0.001質量%未満では、得られる脂肪酸金属塩量が反応液量に対して著しく低くなるため生産効率が悪く、実用的ではない。又、2質量%を越えると、得られる脂肪酸金属塩粒子の平均粒径が大きくなるおそれがある。得られる脂肪酸金属塩の量及びその粒径等を考慮すると、水溶液又は分散液中の上記無機金属塩の好ましい含有量は、0.01～1質量%の範囲である。

【0068】前記（a）成分及び（b）成分の作製に用いられる水としては特に制限はなく、一般的に使用されているものを用いても良いが、イオン交換水、精製水又は蒸留水等のように、金属イオン等の不純物の少ないも



のが好ましい。本発明においては、前記(a)成分及び(b)成分の混合割合は、特に制限はなく、状況に応じて適宜選定すれば良いが、通常は前記(b)成分中の無機金属塩に対する前記(a)成分中の脂肪酸塩の当量比が0.9~11.1の範囲になるように選ぶのが好ましい。その当量比が上記範囲を逸脱すると未反応原料が多く存在し、その除去工程が必要となる場合がある。残存不純物を少なくするためには、該当量比は0.95~1.05の範囲がより好ましい。

【0069】脂肪酸金属塩量の製造装置としては、前記(a)成分及び(b)成分を別々に混合機内に供給し混合出来るものが好ましい。特に前記(a)成分及び(b)成分とを別々に出来る限り高速に混合機内に供給し混合出来ることが好適である。例えば、各原料溶液(或いは分散液)をそれぞれ別方向から混合機に注入して各溶液(或いは分散液)を混合すると同時に、混合機から混合物を系外に排出するのが有利である。これらの装置としては、フロージェットミキサー、ラインホモジナイザー及びサンドミル等を用いるのが好ましい。又、前記(a)成分及び(b)成分の反応後において、未反応の脂肪酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩が残存する場合は、混合機から前記(a)成分及び(b)成分が排出された後に、0.001~1.5質量%の無機金属塩を含有する水溶液又は分散液を混合することで完全に未反応の脂肪酸のアルカリ金属塩又はアンモニウム塩を脂肪酸金属塩に反応させることが出来る。

【0070】前記(a)成分及び(b)成分は、生成する脂肪酸金属塩の結晶転移開始温度以下、好ましくは該結晶転移温度より5℃以上低い温度で混合することが好ましい。

【0071】このようにして得られた脂肪酸金属塩スラリーは、一般的に用いられている濾過装置を使用して脂肪酸金属塩ケーキと濾液に分離する。この脂肪酸金属ケーキを、温水等で充分水洗浄し不純物を除去した後、乾燥処理することにより、脂肪酸金属塩微粒子が得られる。この脂肪酸金属ケーキの乾燥処理は、得られる脂肪酸金属塩の結晶転移開始温度以下が好ましく、結晶転移開始温度より5℃以上低い温度がより好ましい。具体的な乾燥温度は、得られる脂肪酸金属塩の種類により異なるが、例えば、ステアリン酸亜鉛の場合は100℃以下である。脂肪酸金属塩の結晶転移開始温度よりも高い温度で乾燥処理すると、微細粒子同士の凝集が起こり、平均粒子径が大きくなるおそれがある。脂肪酸金属塩ケーキの乾燥処理は、常圧で行ってもよいが、効率的に乾燥するために、場合により、減圧乾燥や真空乾燥を行ってよく、或いは低沸点溶剤等で脂肪酸金属塩ケーキを洗浄処理した後、得られた脂肪酸金属塩ケーキを乾燥しても良い。この際用いられる低沸点溶剤としては、脂肪酸金属塩から水を効率よく除去しうるものが好ましく、例えば、メタノール、エタノール、アセトン及び塩化メチレ

ン等が挙げられる。

【0072】脂肪酸金属塩中の水分量は、帯電の湿度安定性を高める観点から0.1~2.5質量%が好ましく、0.3~1.2質量%がより好ましい。水分量が2.5質量%を越えると、高温高湿下での画像ぼけが発生しやすい。

【0073】脂肪酸金属塩中の遊離脂肪酸量は、0.01~0.7質量%が好ましく、0.05~0.5質量%がより好ましい。0.7質量%を越えると、キャリアや現像ロール等の帯電部材を汚染する。0.01質量%未満では、むしろクリーニングブレード減耗が増加する傾向がありクリーニングブレードの寿命を縮めることがある。

【0074】「研磨性外部添加剤」本発明では、感光体のトナーフィルミグを防止するために、研磨性外部添加剤を好ましく用いる。

【0075】研磨性外部添加剤は、像形成体表面を効果的に研磨し、像形成体表面のトナーフィルミグ発生を効果的に防止することを目的としてトナー中に添加されるものである。

【0076】研磨性外部添加剤とは、個数平均粒径が0.5~5.0μmの無機/有機複合微粒子、金属酸化物、又は金属で構成される無機粒子のことをいう。個数平均粒径は走査型電子顕微鏡を用い、粒子200個の長径を測定しその平均粒径から求める。

【0077】本発明に係るトナーは、研磨性外部添加剤未添加のトナー粒子10質量部に対して研磨性外部添加剤を0.02~2.0質量部含有するのが好ましく、0.04~1.0質量部含有するのがより好ましい。

2.0質量部を超えると、クリーニングブレードの減耗量が増加し、クリーニング性が低下する。一方、0.02質量部未満では感光体へのトナーフィルミグを防止する効果が小さくなる。

【0078】又、本発明に係る研磨性外部添加剤の円形度係数は、0.750~0.960が好ましい。円形度係数がこの範囲であることで、クリーニングブレードと感光体の摺動性が向上し、クリーニングブレードの微細な振動が減少することでトナーのすり抜けを防止することが出来る。0.960を超えると研磨性外部添加剤がクリーニング部に蓄積することなくすり抜けることもあり、0.750未満では感光体の減耗量が増加する。円形度係数の測定は、フロー式粒子像分析装置「FPIA-2000」(東亜医用電子社製)を使用することが出来る。

【0079】〈無機/有機複合微粒子〉本発明では、研磨性外部添加剤として無機/有機複合微粒子を好ましく用いる。無機/有機複合微粒子は、形状が球形であり、表面は硬度の堅い無機微粒子で、核部は比較的弾性のある有機微粒子を使用するため、感光体の減耗を促進することなく、又感光体やクリーニングブレードに傷が発生

することなく、安定したクリーニング性を発揮する。

【0080】無機／有機複合微粒子を構成する無機微粒子の一次平均粒径は、クリーニング性、研磨性、耐フィルミリング性を向上させる観点から、5～100nmが好ましい。なお、無機微粒子の一次平均粒径は、走査型電子顕微鏡により観察して、画像解析により測定される個数基準の平均粒径をいう。

【0081】無機微粒子の構成材料としては、例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化銅、酸化テルル、酸化マンガ

ン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、窒化ケイ素、窒化炭素等が用いられる。

【0082】無機／有機複合微粒子を構成する有機微粒子は、例えば、アクリル系重合体、スチレン系重合体、

スチレンーアクリル系重合体等からなる樹脂粒子であることが好ましい。

【0083】アクリル系重合体としては、例えば、アクリル酸或いはアクリル酸エステル、メタクリル酸或いはメタクリル酸エステルから選ばれる単量体を重合して得られる単独重合体或いは共重合体である。かかるアクリル系重合体を得るために用いられるアクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル及びメタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0084】スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン及び3,4-ジクロルスチレン等が挙げられる。

【0085】上記スチレン系単量体の1種又は2種以上からスチレン系重合体得られるが、本発明においては、必要に応じてその他の単量体が1種又は2種以上共

重合されたものであってもよい。この場合には、単量体組成物においてスチレン系単量体を50質量%以上の割合で用いることが好ましい。

【0086】スチレンーアクリル系共重合体は、上記アクリル系単量体の1種又は2種以上と上記スチレン系単量体の1種又は2種以上とにより得られるが、必要に応じてその他の単量体が1種又は2種以上共重合されたものであってもよい。この場合には、単量体組成物において、アクリル系単量体およびスチレン系単量体の合計が50質量%以上の割合で用いることが好ましい。前記その他の単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体、酢酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン等のビニルケトン類、ブタジエン、イソプレン等のジエン類、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸類、その他が挙げられる。

【0087】無機／有機複合微粒子を構成する有機微粒子の平均粒径は、クリーニング性の向上、摩擦帯電性の安定性の観点から0.1～4.5 $\mu$ mが好ましく、0.2～3.0 $\mu$ mがより好ましい。なお、有機微粒子の平均粒径とは、湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス (HELOS)」(シンパテック (SYMPATEC) 社製)により測定される体積基準の平均粒径をいう。ただし、測定前に、有機微粒子数10mgを界面活性剤と共に水50mLに分散させ、その後超音波ホモジナイザーで発熱による再凝集に注意しながら1～10分間分散させる前処理を行った。

【0088】無機／有機複合微粒子は、有機微粒子の表面に、上記無機微粒子が固着されて構成される。ここで固着とは、無機微粒子が有機微粒子に単に静電気力により付着しているのではなくて、有機微粒子中に埋め込まれた無機微粒子部分の長さが5～95%である状態をいう。このような状態は、透過電子顕微鏡又は通常の電子顕微鏡により無機／有機複合微粒子の表面を観察することにより確認することが出来る。無機微粒子を有機微粒子の表面に固着させるに際しては、まず有機微粒子を球形化し、その後に無機微粒子を有機微粒子の表面に固着させるのが好ましい。これは、有機微粒子が球形であると、無機微粒子が均一に固着されるようになって、無機微粒子の遊離が有効に防止されるからである。有機微粒子を球形化する手段としては、例えば、有機微粒子を熱によって一旦溶解し、その後噴霧造粒を行う方法、熱溶解した有機微粒子を水中にジェットで放出して球形化する方法、懸濁重合法或いは乳化重合法によって球形の有機微粒子を合成する方法等が挙げられる。

【0089】有機微粒子の表面に無機微粒子を固着する手段としては、例えば、有機微粒子と無機微粒子とを混合し、その後に熱を加える方法、有機微粒子の表面に無

機微粒子を機械的に固着するいわゆるメカノケミカル法等が用いられる。具体的には、有機微粒子と無機微粒子とを混合し、ヘンシェルミキサー、V型混合機或いはタービュラーミキサー等により攪拌混合を行い、有機微粒子の表面に静電気力により無機微粒子を付着させ、次いでアトマイザー、スプレードライヤー等の熱処理装置に導入し、熱を加えて有機微粒子の表面を軟化させて当該表面に無機微粒子を固着させる方法、有機微粒子の表面に静電気力により無機微粒子を付着させた後に、機械的エネルギーを付与することの出来る装置、例えばオン

【0090】無機微粒子の有機微粒子への固着率は、下記のごとくして求める。

(無機/有機複合微粒子のBET比表面積) / { (使用する無機粒子のBET比表面積) + (使用する有機粒子のBET比表面積) } × 100

BET比表面積は自動比表面積測定装置「GEMINI 2375」(島津製作所社製)によりBET一点法にて測定した。

【0091】無機/有機複合微粒子を得るに際して、有機微粒子に対する無機微粒子の配合量は、有機微粒子の表面を均一に覆うことが出来る量であればよい。具体的には、無機微粒子の比重によって異なるが、有機微粒子に対して、通常5~100質量%、好ましくは5~80質量%の割合で無機微粒子を使用する。無機微粒子の割合が5質量部未満であるとクリーニング性が低下しやすく、逆に無機微粒子の割合が100質量部を越えると無機微粒子が遊離しやすくなる。

【0092】〈無機/有機複合微粒子以外の研磨性外部添加剤〉本発明では、無機/有機複合微粒子以外の研磨性外部添加剤として、例えば、チタン酸カルシウム粉末、チタン酸バリウム粉末、チタン酸マグネシウム粉末、チタン酸ストロンチウム粉末、酸化セリウム粉末、酸化ジルコニウム粉末、酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末、炭化ホウ素粉末、炭化硅素粉末、酸化硅素粉末、ダイヤモンド粉末等を、単独もしくは混合して用いることが好ましい。このうちチタン酸ストロンチウム粉末がより好ましい。

【0093】「外部添加剤」トナー表面に存在する外部添加剤としては、上記の研磨性外部添加剤の他に、シリカ粒子及び酸化チタン粒子が混在することが好ましい。さらに、必要に応じて、アルミナ、酸化錫、酸化鉄等を併用しても良い。

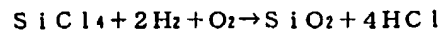
【0094】特に良好なクリーニング性を得るために、個数平均粒径が異なる2種のシリカ粒子と、個数平均粒径が異なる2種の酸化チタン粒子をそれぞれ外部添加することが好ましい。

【0095】前記個数平均粒径が異なる2種のシリカ粒

子と、個数平均粒径が異なる2種の酸化チタン粒子は、個数平均粒径が0.005~0.015 $\mu$ mの小粒径シリカ、個数平均粒径が0.020~0.080 $\mu$ mの大粒径シリカ、個数平均粒径が0.015~0.070 $\mu$ mの小粒径酸化チタン、及び個数平均粒径が0.08~0.2 $\mu$ mの大粒径酸化チタンである。

【0096】本発明に用いられるシリカ粒子は一般に、湿式法もしくは乾式法で生成されたものであるが、特に乾式法(ケイ素化ハロゲン化合物の蒸気相酸化)により生成されたいわゆるヒュームドシリカと称されるものが流動性の面から好ましい。これは従来公知の技術によって製造されるものである。例えば四塩化ケイ素ガスの酸水素塩中における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次のようなものである。

【0097】



又、この製造工程において例えば、塩化アルミニウム又は、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、本発明におけるシリカ核体とはそれらも包含する。

【0098】個数平均粒径が0.005~0.015 $\mu$ mの小粒径シリカ粒子の添加部数は(外部添加剤未添加の)トナー100質量部に対し0.1~0.8質量部添加することが好ましい。

【0099】上記シリカ粒子としては、例えば以下のような商品名で市販されているものがある。

【0100】AEROSIL 130、200、200V、200CF、200FAD、300、300CF、80(日本アエロジル社製)、Cab-O-Sil MS-7D、MS-75D、H-5、HS-5、EH-5(CABOT社製)、Wacker HDK N20、S13、V15、T30、T40(WACKER-CHFMIEGMBH社製)等。

【0101】又、疎水化処理のされたシリカ粒子としては、例えば以下のような商品名で市販されているものがある。

【0102】HDK H2000、2000/4、3004、2050EP、HVK21(クラリアント社製)、R972、R974、RX200、RY200、R202、R805、R812(日本アエロジル社製)等。

【0103】個数平均粒径が0.020~0.080 $\mu$ mの大粒径シリカ粒子の添加部数は(外部添加剤未添加の)トナー100質量部に対し0.2~1.2質量部添加することが好ましく、0.3~0.8質量部がより好ましい。

【0104】上記シリカ粒子としては、例えば以下のような商品名で市販されているものがある。

【0105】AEROSIL OX50、AEROSIL

L 50、TT600、MOX80、MOX170 (日本アエロジル社製) 等。

【0106】又、疎水化処理されたシリカ粒子としては、例えば以下のような商品名で市販されているものがある。

【0107】TS630 (キャボット社製)、NA-50H (花王社製)、RY-50、NY-50、NAX-50、RX-50、RM-50 (日本アエロジル社製) 等。

【0108】本発明に用いられる酸化チタン粒子は、硫酸法と塩素法により製造されたものである。

【0109】酸化チタン粒子の結晶としては、ルチル型、アナターゼ型、ルチルとアナターゼの混晶型、アモルファス及びその混合型等があり、全てが使用可能である。しかし、流動性を確保し帯電の環境依存性を縮小する観点から、ルチル型酸化チタンとアナターゼ型酸化チタンとの割合が質量比で2:98~45:55の範囲にある酸化チタン粒子が好ましく用いられる。又、前記含ルチル/アナターゼ混合酸化チタンの粒子表面を、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム及び錫のうち一種又は二種以上の元素を含む層で被覆することが好ましい。すなわち、シランカップリング剤で処理する前の粒子表面を、前記所定の元素を含む層で被覆することが好ましい。

【0110】シランカップリング剤処理を行う前に前記層を被覆するのは、帯電性と抵抗を調整するためである。前記元素の処理量は3~20質量%が好ましい。3質量%未満では帯電を調整するという効果が得難く、20質量%を超えると粒子同士の合一化が起こるため好ましくないことがある。

【0111】個数平均粒径が0.015~0.070μmの小粒径酸化チタン粒子の添加部数は(外部添加剤未添加の)トナー100質量部に対し0.1~0.8質量部添加することが好ましく、0.2~0.8質量部がより好ましい。

【0112】上記酸化チタン粒子としては、例えば以下のような商品名で市販されているものがある。

【0113】P-25 (デグッサ社製)、IT-S、IT-PA、IT-PB (出光興産社製)、R-820、R-830、R-680、CR-50、CR-60、A-100、A-220 (石原産業社製)、MT-100SA、MT-150W、MT-500B、MT-600B (テイカ社製) 等。

【0114】又、疎水化処理された市販の酸化チタン粒子としては、例えば以下のような商品名で市販されているものがある。

【0115】STT-30A、STT-30AS、STT-30S (チタン工業社製)、T-805 (日本アエロジル社製)、TTO-51 (石原産業社製)、TAF-1500S (富士チタン工業社製)、MT-100

S、MT-100T (テイカ社製) 等。

【0116】個数平均粒径が0.08~0.2μmの大粒径酸化チタン粒子の添加部数は(外部添加剤未添加の)トナー100質量部に対し0.2~1.2質量部添加することが好ましく、0.3~1.0質量部がより好ましい。

【0117】上記酸化チタン粒子としては、例えば以下のような商品名で市販されているものがある。

【0118】TTO-51(A)、TTO-51(B) (石原産業社製)、TAF-620 (富士チタン工業社製) 等。

【0119】又、疎水化処理された市販の酸化チタン粒子としては、例えば以下のような商品名で市販されているものがある。

【0120】STT-60J (チタン工業社製)、JA-1、JA-3、JA-4、JA-5 (テイカ社製)、TAF-520、TAF-520AS、TAF-520K (富士チタン工業社) 等。

【0121】〈好ましく使用されるカップリング剤〉親水性の微粒子をメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタトリメトキシシラン等のシランカップリング剤で処理して疎水性の微粒子を得ることが出来る。以下に具体的なカップリング剤の例を示す。

【0122】 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等。

【0123】又、ポリシロキサン処理によって疎水性の微粒子を得ることも出来る。上記処理量はシリカ粒子或いは、酸化チタン粒子に対して、10～100質量%が好ましい範囲であり、20～70質量%がより好ましい範囲である。その処理量が10質量%未満の場合は疎水化の低いものしか得られないだけでなく、乾燥時に強固な固着を生じ分散が悪くなり、又、100質量%を超える場合は比表面積の低下幅が大きく好ましくない。

【0124】流動性と帯電の耐環境依存性を高める観点から、シリカ粒子の疎水化度は、30～100が好ましく、60～95がより好ましい。又、酸化チタン粒子の疎水化度は20～90が好ましく、30～70がより好ましい。

#### 【0125】〈各種測定法〉

##### (1) 比表面積

自動比表面積測定装置「GEMINI 2375」（島津製作所製）によりBET一点法にて測定した。

##### 【0126】(2) 疎水化度

疎水性酸化チタン微粉末0.1gを水50mLに添加し、攪拌しながらメタノールを2mL/minの割合でマイクロチューブポンプにより水中に投入し、微粉末が沈降開始する時のメタノール濃度と完全に湿润した時のメタノール濃度を求めた。

##### 【0127】(3) 外部添加剤の粒子径

トナー表面の外部添加剤粒子径は、電界効果型走査電子顕微鏡「JSM6400F」（加速電圧5kV、倍率4万倍）で写真撮影し、画像解析装置で解析して求めた。

##### 【0128】(4) 元素の存在量

シリカ元素、チタン元素、炭素元素の存在量は、「ESCA-1000」（島津製作所製）を用い、炭素、酸素、シリカ、チタン原子の相対的な強度比から、それぞれの元素の占有する面積率を求めた。

【0129】〈外部添加剤の添加量〉外部添加剤の添加量としては、外部添加剤未添加のトナー粒子に対して0.1～5質量%であることが好ましい。

【0130】トナー表面に存在する外部添加剤が0.005～0.025μmのものが外部添加剤全個数の65～95個数%、0.025～0.080μmのものが添加剤全個数の4～35個数%、0.080～0.500μmのものが添加剤全個数の0.3～10個数%であるのが好ましい。

【0131】0.005～0.025μmの粒径で付着している外部添加剤は、高い流動性を得、帯電量分布を均一にする観点から65～95個数%が好ましい。65個数%未満では、流動性が不足し、クリーニング不良、

トナー顆粒発生等の問題を生じがちである。ここで付着とは、トナー粒子中に外部添加剤が埋没された状態ではなく、トナー粒子表面に単に静電気力等で付いている状態を云う。一方、95個数%を越えると、現像器内での長期攪拌、或いはトナーリサイクルシステム採用時に外部添加剤が埋没しやすく、帯電量低下によるかぶりやクリーニング不良の原因になりやすく好ましくない。

【0132】0.025～0.080μmの粒径で付着している外部添加剤は、埋没防止機能と流動性付与機能を併せ持つ領域であり、4～35個数%の割合で付着していることが好ましく、5～20個数%がより好ましい。4個数%未満では埋没防止機能が不足し、35個数%を越えるとトナーから一部の外部添加剤が離脱し、キャリア等の摩擦帯電部材、或いは感光体等の部材を汚染する問題が生じやすい。

【0133】0.080～0.500μmの粒径で付着している外部添加剤は、埋没防止機能に加え、転写性を向上させる効果を持つ領域であり、0.3～10個数%の割合で付着していることが好ましく、0.8～5個数%がより好ましい。0.3個数%未満では、前述の効果が現れず、10個数%を越えると一部の外部添加剤が離脱し、キャリア等の摩擦帯電部材、或いは感光体等の部材を汚染する問題が生じやすい。

【0134】本発明においては、脂肪酸金属塩及び研磨性外部添加剤はトナー中に含有されていれば良く、外部添加剤はトナー粒子に一定量付着されていることが好ましい。

【0135】「クリーニングブレード」本発明のクリーニングの機構について説明する。

【0136】図1は本発明におけるクリーニング機構の一例を示す構成図である。図1において、1は弾性クリーニングブレード、2は像形成体、3はホルダー、4はクリーニングブレードに当接圧をかけるための部材である。クリーニングブレードはクリーニングブレード1の基部をホルダー3にて保持された状態で像形成体2にある程度の当接圧をかけられた状態で接触している。クリーニング時はクリーニングブレード4により当接圧がかけられおこなわれる。

【0137】像形成体2とは、電子写真方式では感光体であり、最も多くの場合ドラム状支持体の上に形成されている。図1では矢印がその進行方向である。又、6は弾性クリーニングブレードによりかき落とされた像形成体2上のトナーを、廃トナー搬送部5に導くためのガイド板である。なおこのガイド板6は薄く柔らかいので像形成体上に付着したトナーは一旦はその下をすり抜け、弾性クリーニングブレードでかき落とされる。又、7はクリーニング機構の外壁である。

【0138】図2は弾性クリーニングブレード1により、像形成体2上のトナーがかき落とされる状況を示す図である。

【0139】図3は弾性クリーニングブレード1のホルダー3と像形成体2のなす交差角 $\phi$ を説明する図である。

【0140】即ち、交差角 $\phi$ が $90^\circ$ 未満であるとは、ホルダーの弾性クリーニングブレードを支持している方向(Y-Y)へ延長線を延ばし、像形成体面に到達した箇所では像形成体面上に接線(X-X)を引いた場合、この接線と延長線のなす角度が $90^\circ$ 未満であるという意味である。PはX-XとY-Yの交点を示す。

【0141】この角度が $90^\circ$ 以上で十分なクリーニング性を確保しようとすると、後述する角のないトナー、即ち重合法により製造されたトナーは、クリーニングブレードをすり抜け、画像を汚染する問題がある。又、下限の角度としては、特に明らかなものはないが、クリーニング力という意味では $15^\circ$ 以上であることが好ましい。好ましい角度の範囲としては、 $20\sim 90^\circ$ 、より好ましくは $25\sim 80^\circ$ である。

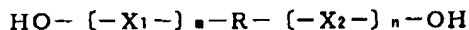
【0142】又、本発明に用いられる弾性クリーニングブレードの材質としては、例えば、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、クロロプレンゴム、ブタジエンゴム等を用いることが出来る。特に中ではウレタンゴム系の材質が好ましく、とりわけ特開昭59-30574号公報記載の如き、30質量%以上のカプロラクトンエステル成分を含有し、平均分子量1000~4000のポリカプロラクトンエステルとポリイソシアネートとを反応硬化せしめて得られるウレタンゴムが好ましい。

【0143】なお、この平均分子量とは、ポリカプロラクトンエステルに無水酢酸及びピリジンよりなるアセチル化試薬を使用してアセチル化反応を行った際に生成する酢酸を中和する水酸化カリウム量から末端OH基を定

量し、数平均分子量を算出したものである。

【0144】なお、本発明で好ましく使用されるポリカプロラクトンエステルの一般式は下記で示すことが出来る。

【0145】



ここにおいて、 $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ はカプロラクトン環の開裂残基であって、お互いに同じでも異なってもよく、 $m$ と $n$ の和は $2\sim 35$ 、 $m:n=3:1\sim 1:3$ となるような範囲である。Rは $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ の連結基で炭素数が300以下の2価の有機基である。

【0146】上記一般式で示される化合物の平均分子量は1000~4000であり、カプロラクトンエステル成分の含有量は30質量%以上である。

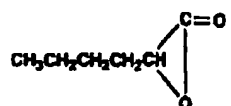
【0147】このポリカプロラクトンエステルを製造するためには、同種又は異種のカプロラクトン化合物2~35モルに対して1モルの重合開始剤を加え、温度 $150\sim 300^\circ\text{C}$ の条件で開環付加重合せしめて平均分子量1000~4000のポリカプロラクトンエステルを得る。前記重合開始剤としては、例えば、-OH基、-NH<sub>2</sub>基又は-SH基等の活性水素を2個以上を有する有機化合物をあげることが出来る。

【0148】前記一般式のカプロラクトン環開裂残基を形成するためのカプロラクトン化合物は、3~7員環を有し、炭素数が6個の化合物であるが、ラクトン環を構成する炭素原子にさらにメチル基又はエチル基等の低級アルキル基が結合されたものも含まれる。

【0149】具体例を下記に示す。

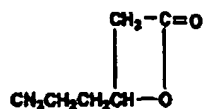
【0150】

【化1】

25  
[A-1]

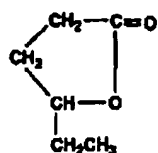
(α-カプロラクトン)

[A-2]



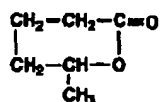
(β-カプロラクトン)

[A-3]



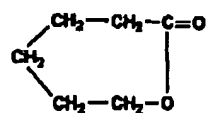
(γ-カプロラクトン)

[A-4]



(δ-カプロラクトン)

[A-5]

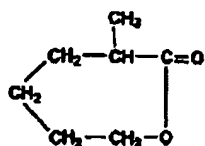


(ε-カプロラクトン)

【0151】

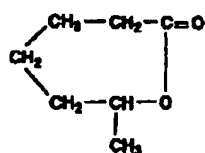
30 [化2]

[A-6]



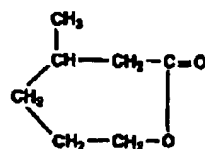
(α-メチル-ε-カプロラクトン)

[A-7]



(ε-メチル-ε-カプロラクトン)

[A-8]



(β-メチル-ε-カプロラクトン)

【0152】又、前記一般式における連結基Rを形成する 挙げる事が出来る。  
 ための重合開始剤としては、例えば下記の化合物例を 50 【0153】

【化3】

(I-1) 水

(I-2) HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (エチレングリコール)(I-3) HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (ジエチレングリコール)(I-4) HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (ブタンジオール)

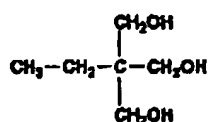
(I-5)

$$\text{HO}-\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}\right]_n-\text{H} \quad (n \geq 1 \sim 100)$$

【0154】

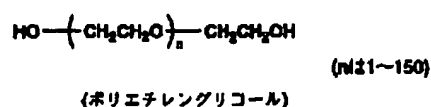
【化4】

(I-6)



20

(I-7)

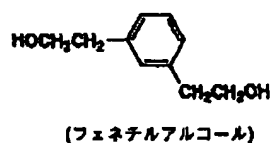


(I-8)

C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub> (ペンタエリスリトール)

30

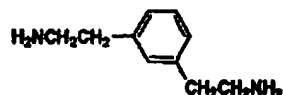
(I-9)



(I-10)

H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (エチレンジアミン)

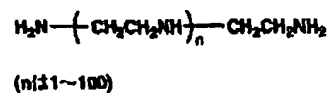
(I-11)



【0155】

【化5】

(I-12)



(I-13)

C(CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

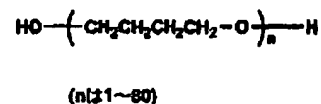
(I-14)

HSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH (1,2-エタンジチオール)

(I-15)

HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (エタノールアミン)

(I-16)



(ポリテトラメチレングリコール)

【0156】 尚、本発明に係るクリーニングブレードに良好に用いられるポリカプロラクトンエステルは市販品としては、例えば下記商品名のもがある。

40 【0157】 「NIA XPCP 0240」 (ユニオンカーバイト社製)

「CATA 220」 (ラポルデ社製)

「ODX 640」 (大日本インキ社製)

以上のポリカプロラクトンエステルは、硬化剤の存在下でポリイソシアネートと反応して本発明に係るクリーニングブレードの材質であるウレタンゴムとなるが、ここにおいてポリイソシアネートとしては、例えば次のものを好適なものとして挙げることが出来る。

【0158】

50 【化6】



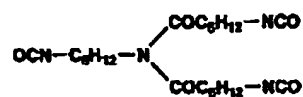
【B-1】

ヘキサメチレンジイソシアネート



市販品: 「デスモジュールH」  
住友バイエルウレタン工業社製

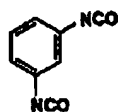
【B-2】



市販品: 「デスモジュールN」  
住友バイエルウレタン工業社製

【B-3】

メタフェニレンジイソシアネート



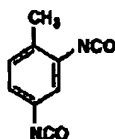
市販品: 「ナフコネート」  
ナショナルアニリン社製

【0159】

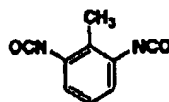
20 【化7】

【B-4】

トリレンジイソシアネート



と

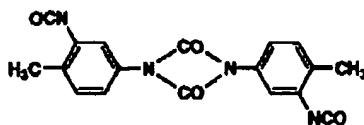


との混合物

市販品: 「デスモジュールT」  
住友バイエルウレタン工業社製  
「ハイレンTM」デュポン社製

【B-5】

2,4-トリレンジイソシアネートダイマー

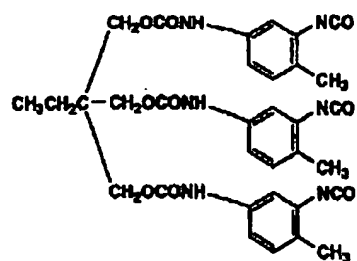


市販品: 「デスモジュールTT」  
住友バイエルウレタン工業社製

【0160】

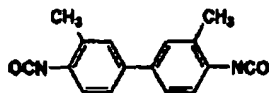
【化8】

## 【B-6】 トルイレンイソシアネートとトリメチロールプロパンとの反応生成物



市販品:「デスモジュール」  
住友バイエルウレタン工業社製  
市販品:「コロネート」  
日本ポリウレタン工業社製

## 【B-7】 3,3'-ジメチル-ジフェニル-4,4'-ジイソシアネート

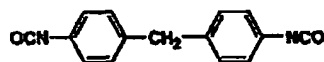


市販品:「ハイレんH」  
デュポン社製

【0161】

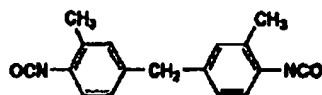
【化9】

## 【B-8】 ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート



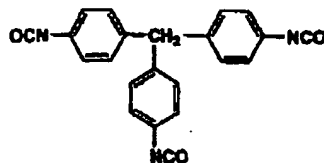
市販品:「ミリオネートMT」  
日本ポリウレタン工業社製

## 【B-9】 3,3'-ジメチル-ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート



市販品:「ハイレんDMM」  
デュポン社製

## 【B-10】 トリフェニルメタン-トリイソシアネート



市販品:「デスモジュールR」  
住友バイエルウレタン工業社製

【0162】

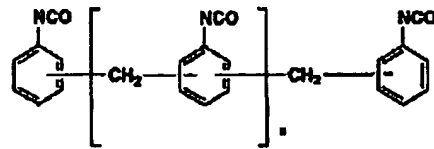
50 【化10】

## [B-11] ポリメチレンフェニルイソシアネート

【0163】又、硬化剤の具体例としては、次のものを  
挙げることが出来る。

【0164】

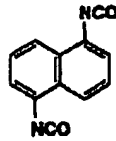
【化11】



市販品:「ミリオネートMR」  
日本ポリウレタン工業社製

10

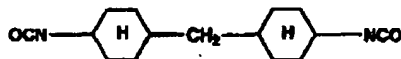
## [B-12] ナフタレン-1,5-ジイソシアネート



市販品:「デスモジュール15」  
住友バイエルウレタン工業社製

## [B-13] シシクロヘキシルメタンジイソシアネート

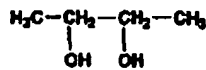
20



アライドケミカル社製

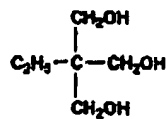
[C-1]  $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$  (1,4ブタンジオール)

## [C-2]



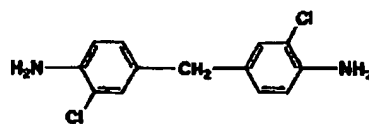
(2,3ブタンジオール)

## [C-3]



(1,1,1-トリメチロールプロパン)

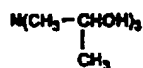
## [C-4]



(3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン)

【0165】

〔C-5〕



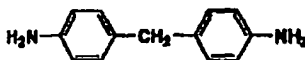
(トリイソプロパノールアミン)

【化12】

〔C-6〕

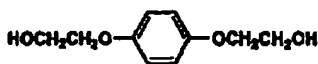
HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (エチレングリコール)

〔C-7〕



(4,4'-ジアミノジフェニルメタン)

〔C-8〕



(ヒドロキノソ-ビス(β-ヒドロキシエチル)エーテル)

【0166】以上のポリカプロラクトンエステル等から構成されるクリーニングブレードの製造方法としては、特に限定されるものではないが、例えば下記のような方法を挙げることが出来る。

【0167】すなわち、脱水処理を行ったポリカプロラクトンエステルとポリイソシアネートとを混合し、温度70～150℃で10～120分間反応させてウレタンプレポリマーを作製し、このウレタンプレポリマーに対してポリイソシアネートによるイソシアネート基のモル数と、ポリエステル及び硬化剤による水酸基及び／又はアミノ基のモル数との比が1.00～1.30になるような割合で硬化剤を加えて液状のゴム組成物をつくり、このゴム組成物を例えば温度140℃に保温した遠心鑄造機に注入する。ついで高速に回転させた遠心力によりロータ内面に均一な厚さで延伸され、円筒状の膜を形成させる。その後、硬化剤による架橋反応が進行し、固化され、ウレタンゴムが形成される。

【0168】本発明において弾性クリーニングブレードは、使用時の押圧力としては150～250mN/cmがよく、物性的にはJIS K 6301によって測定された硬度60～90°、引っ張り強さ2500N/cm<sup>2</sup>以上、反発弾性が200N/cm<sup>2</sup>以上のものがよい。好ましくは、引っ張り強さでは2500～8000N/cm<sup>2</sup>、更に好ましくは3000～6000N/cm<sup>2</sup>、反発弾性では200～1000N/cm<sup>2</sup>、更に好ましくは300～900N/cm<sup>2</sup>である。

【0169】次に、本発明に用いられる有機感光層を具備した像形成体について説明する。

「像形成体(感光体)」有機感光層を具備した像形成体(以後、単に感光体とも云う)とは電子写真感光体の構成に必要な不可欠な電荷発生機能及び電荷輸送機能の少なくとも一方の機能を有機化合物に持たせて構成された電子写真感光体を意味し、公知の有機電荷発生物質又は有機電荷輸送物質から構成された感光体、電荷発生機能と電荷輸送機能を高分子錯体で構成した感光体等公知の有機電子写真感光体を全て含有する。

【0170】以下に本発明に用いられる感光体の構成について記載する。

〈導電性支持体〉感光体に用いられる導電性支持体としてはシート状、円筒状のどちらを用いても良いが、画像形成装置をコンパクトに設計するためには円筒状導電性支持体の方が好ましい。

【0171】円筒状導電性支持体とは回転することによりエンドレスに画像を形成出来るに必要な円筒状の支持体を意味し、真直度で0.1mm以下、振れ0.1mm以下の範囲にある導電性の支持体が好ましい。この真円度及び振れの範囲を超えると、良好な画像形成が困難になる。

【0172】導電性の材料としてはアルミニウム、ニッケル等の金属ドラム、又はアルミニウム、酸化錫、酸化インジウム等を蒸着したプラスチックドラム、又は導電性物質を塗布した紙・プラスチックドラムを使用することが出来る。導電性支持体としては常温で比抵抗10<sup>3</sup>Ωcm以下が好ましい。

【0173】導電性支持体は、その表面に封孔処理されたアルマイト膜が形成されたものを用いても良い。アル

マイト処理は、通常例えばクロム酸、硫酸、シュウ酸、リン酸、硼酸、スルファミン酸等の酸性浴中で行われるが、硫酸中での陽極酸化処理が最も好ましい結果を与える。硫酸中での陽極酸化処理の場合、硫酸濃度は100～200g/L、アルミニウムイオン濃度は1～10g/L、液温は20℃前後、印加電圧は約20Vで行うのが好ましいが、これに限定されるものではない。又、陽極酸化被膜の平均膜厚は、通常20μm以下、特に10μm以下が好ましい。

【0174】〈中間層〉導電性支持体と前記感光層との接着性改良、或いは該支持体からの電荷注入を防止するために、該支持体と前記感光層の間に中間層（下引層も含む）を設けることも出来る。該中間層の材料としては、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂が挙げられる。これら下引き樹脂の中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さく出来る樹脂としてはポリアミド樹脂が好ましい。又、これら樹脂を用いた中間層の膜厚は0.01～0.5μmが好ましい。

【0175】又、中間層の材料としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等の有機金属化合物を熱硬化させた硬化性金属樹脂も挙げられる。硬化性金属樹脂を用いた中間層の膜厚は、0.1～2μmが好ましい。

【0176】〈感光層〉有機感光層の構成は前記中間層上に電荷発生機能と電荷輸送機能を1つの層に持たせた単層構造の感光層構成でも良いが、より好ましくは感光層の機能を電荷発生層（CGL）と電荷輸送層（CTL）に分離した構成をとるのがよい。機能を分離した構成を取るにより繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さく制御出来、その他の電子写真特性を目的に合わせて制御しやすい。負帯電用の感光体では中間層の上に電荷発生層（CGL）、その上に電荷輸送層（CTL）の構成を取ることが好ましい。正帯電用の感光体では前記層構成の順が負帯電用感光体の場合の逆となる。本発明の最も好ましい感光層構成は前記機能分離構造を有する負帯電感光層構成である。

【0177】以下に機能分離負帯電感光体の感光層構成について説明する。

〈電荷発生層〉電荷発生層には電荷発生物質（CGM）を含有する。その他の物質としては必要によりバインダー樹脂、その他添加剤を含有しても良い。

【0178】電荷発生物質（CGM）としては公知の電荷発生物質（CGM）を用いることが出来る。例えば、フタロシアニン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、アズレニウム顔料等を用いることが出来る。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さく出来るCGMは複数の分子間で安定な凝集構造をとりうる立体、電位構造を有するものであり、具体的には特定の結晶構造を

有するフタロシアニン顔料、ペリレン顔料のCGMが挙げられる。例えばCu-Kα線に対するブラッグ角2θが27.2°に最大ピークを有するチタニルフタロシアニン、同2θが12.4に最大ピークを有するベンズイミダゾールペリレン等のCGMは繰り返し使用に伴う劣化がほとんどなく、残留電位増加を小さくすることが出来る。

【0179】電荷発生層にCGMの分散媒としてバインダーを用いる場合、バインダーとしては公知の樹脂を用いることが出来るが、好ましい樹脂としてはホルマール樹脂、ブチラール樹脂、シリコン樹脂、シリコン変性ブチラール樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。バインダー樹脂と電荷発生物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し20～600質量部が好ましい。これらの樹脂を用いることにより、繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さく出来る。電荷発生層の膜厚は0.01～2μmが好ましい。

【0180】〈電荷輸送層〉電荷輸送層には電荷輸送物質（CTM）及びCTMを分散し製膜するバインダー樹脂を含有する。その他の物質としては必要により酸化防止剤等の添加剤を含有しても良い。

【0181】電荷輸送物質（CTM）としては公知の電荷輸送物質（CTM）を用いることが出来る。例えば、トリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ベンジジン化合物、ブタジエン化合物等を用いることが出来る。これら電荷輸送物質は通常、適当なバインダー樹脂中に溶解して層形成が行われる。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さく出来るCTMは高移動度で、且つ組み合わせられるCGMとのイオン化ポテンシャル差が0.5（eV）以下の特性を有するものであり、好ましくは0.25（eV）以下である。

【0182】CGM、CTMのイオン化ポテンシャルは表面分析装置AC-1（理研計器社製）で測定される。

【0183】電荷輸送層（CTL）に用いられる樹脂としては、例えば、ポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂並びに、これらの樹脂の繰り返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂、又、これらの絶縁性樹脂の他、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられる。

【0184】これらCTLのバインダーとして好ましいものはポリカーボネート樹脂である。ポリカーボネート樹脂はCTMの分散性、電子写真特性を良好にすることにおいて最も好ましい。バインダー樹脂と電荷輸送物質の割合は、バインダー樹脂100質量部に対し10～200質量部が好ましい。又、電荷輸送層の膜厚は10～

40  $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0185】〈保護層〉感光体の保護層として、各種樹脂層を設けることが出来る。特に架橋系の樹脂層を設けることにより、本発明の機械的強度の強い有機感光体を得ることが出来る。

【0186】中間層、感光層、保護層等の層形成に用いられる溶媒又は分散媒としては、例えば、 $n$ -ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、 $N$ 、 $N$ -ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、1，2-ジクロロエタン、1，2-ジクロロプロパン、1，1，2-トリクロロエタン、1，1，1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではないが、ジクロロメタン、1，2-ジクロロエタン、メチルエチルケトン等が好ましく用いられる。又、これらの溶媒は単独

または2種以上の混合溶媒として用いることも出来る。

【0187】感光体を製造するための塗布加工方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、円形量規制型塗布等の塗布加工法が用いられるが、感光層の上層側の塗布加工は下層の膜を極力溶解させないため、又、均一塗布加工を達成するためスプレー塗布又は円形量規制型（円形スライドホッパ型がその代表例）塗布等の塗布加工方法を用いるのが好ましい。なお本発明に係る保護層は前記円形量規制型塗布加工方法を用いるのが最も好ましい。前記円形量規制型塗布については例えば特開昭58-189061号公報に詳細に記載されている。

【0188】次に本発明に用いられるトナーの製造方法について説明する。

「トナーの製造方法」本発明のトナーは、懸濁重合法や、必要な添加剤の乳化液を加えた液中（水系媒体中）にて単量体を乳化重合、或いはミニエマルジョン重合して微粒の樹脂粒子を作製し、荷電制御性樹脂粒子を添加し、その後、有機溶媒、塩類等の凝集剤等を添加して当該樹脂粒子を凝集、融着する方法で製造することが出来る。

【0189】〈懸濁重合法〉本発明のトナーを製造する方法の一例を示せば、重合性単量体中に荷電制御性樹脂を溶解させ、着色剤や必要に応じて離型剤、さらに重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホモジナイザー、サンドミル、サンドグラインダー或いは超音波分散機等で重合性単量体に各種構成材料を溶解或いは分散させる。この各種構成材料が溶解或いは分散された重合性単量体を分散安定剤を含有した水系媒体中にホモミキサーやホ

モジナイザー等を使用しトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させる。その後、攪拌機構が後述の攪拌翼である反応装置（攪拌装置）へ移し、加熱することで重合反応を進行させる。反応終了後、分散安定剤を除去し、濾過、洗浄し、さらに乾燥することで本発明のトナーを作製する。なお、前記水系媒体とは、少なくとも水が50質量%以上含有されたものを示す。

【0190】〈乳化重合法〉又、本発明のトナーを製造する他の方法としては、樹脂粒子を水系媒体中で塩析、凝集、融着させて作製する方法も挙げることが出来る。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平5-265252号公報や特開平6-329947号公報、特開平9-15904号公報に示す方法を挙げることが出来る。

【0191】すなわち、樹脂粒子と着色剤等の構成材料の分散粒子、或いは樹脂および着色剤等より構成される微粒子を複数以上塩析、凝集、融着させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させて融着粒子を形成しつつ徐々に粒径を成長させ、目的の粒径となったところで水を多量に加えて粒径成長を停止し、さらに加熱、攪拌しながら粒子表面を平滑にして形状を制御し、その粒子を含水状態のまま流動状態で加熱乾燥することにより、本発明のトナーを形成することが出来る。なお、ここにおいて凝集剤と同時にアルコール等水に対して無限溶解する溶媒を加えてもよい。

【0192】〈多段重合法により得られる複合樹脂粒子〉乳化重合法等によりトナーを作製する方法の代表例として、多段重合法により得られる複合樹脂粒子の例を示す。複合樹脂粒子の最外層以外の領域に離型剤が含有されているのが好ましい。

【0193】トナーの製造工程は、主に、以下に示す工程より構成されている。

- 1：離型剤が最外層以外の領域（中心部又は中間層）に含有されている複合樹脂粒子を得るための多段重合工程
- 2：複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させてトナー粒子を得る塩析／融着工程
- 3：トナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別し、当該トナー粒子から界面活性剤等を除去する濾過・洗浄工程
- 4：洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程、
- 5：乾燥処理されたトナー粒子に添加剤を添加する工程から構成される。

【0194】以下、各工程について、詳細に説明する。

《1：多段重合工程》多段重合工程は、樹脂粒子の表面に、単量体の重合体からなる被覆層を形成する多段重合法により、複合樹脂粒子を製造する工程である。

【0195】製造の安定性および得られるトナーの破砕強度の観点から三段重合以上の多段重合法を採用するこ

とが好ましい。

【0196】以下に、多段重合法の代表例である二段重合法および三段重合法について説明する。

【0197】(二段重合法) 二段重合法は、離型剤を含有する高分子量樹脂から形成される中心部(核)と、低分子量樹脂から形成される外層(殻)とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。

【0198】この方法を具体的に説明すると、先ず、離型剤を単量体に溶解させて単量体溶液を作製し、この単量体溶液を水系媒体(例えば、界面活性剤水溶液)中に油滴分散させた後、この系を重合処理(第1段重合)することにより、離型剤を含む高分子量の樹脂粒子の分散液を作製する。

【0199】次いで、この樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と低分子量樹脂を得るための単量体Lとを添加し、樹脂粒子の存在下で単量体Lを重合処理(第2段重合)を行うことにより、樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂(単量体の重合体)からなる被覆層を形成する方法である。

【0200】(三段重合法) 三段重合法は、高分子量樹脂から形成される中心部(核)、離型剤を含有する中間層及び低分子量樹脂から形成される外層(殻)とにより構成される複合樹脂粒子を製造する方法である。

【0201】この方法を具体的に説明すると、先ず、常法に従った重合処理(第1段重合)により得られた樹脂粒子の分散液を、水系媒体(例えば、界面活性剤の水溶液)に添加するとともに、上記水系媒体中に、離型剤を単量体Mに溶解させてなる単量体溶液を油滴分散させた後、この系を重合処理(第2段重合)することにより、樹脂粒子(核粒子)の表面に、離型剤を含有する樹脂(単量体Mの重合体)からなる被覆層(中間層)を形成して、複合樹脂粒子(高分子量樹脂-中間分子量樹脂)の分散液を作製する。

【0202】次いで、得られた複合樹脂粒子の分散液に、重合開始剤と低分子量樹脂を得るための単量体Lとを添加し、複合樹脂粒子の存在下で単量体Lを重合処理(第3段重合)することにより、複合樹脂粒子の表面に、低分子量の樹脂(単量体Lの重合体)からなる被覆層を形成する。上記方法において、第2段重合を組み入れることにより、離型剤を微細かつ均一に分散することが出来好ましい。

【0203】本発明に係るトナーの製造方法においては、重合性単量体を水系媒体中で重合することが1つの特徴である。すなわち、離型剤を含有する樹脂粒子(核粒子)又は被覆層(中間層)を形成する際に、離型剤を単量体に溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中で油滴分散させ、この系に重合開始剤を添加して重合処理することにより、ラテックス粒子として得る方法である。

【0204】本発明でいう水系媒体とは、水50～10

0質量%と水溶性の有機溶媒0～50質量%とからなる媒体をいう。水溶性の有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等を例示することが出来、得られる樹脂を溶解しないアルコール系有機溶媒が好ましい。

【0205】離型剤を含有する樹脂粒子又は被覆層を形成するために好適な重合法としては、臨界ミセル濃度以下の濃度の界面活性剤を溶解してなる水系媒体中に、離型剤を単量体に溶解した単量体溶液を、機械的エネルギーを利用して油滴分散させて分散液を作製し、得られた分散液に水溶性重合開始剤を添加して、油滴内でラジカル重合させる方法(以下、本発明では「ミニエマルジョン法」という。)を挙げることが出来る。なお、上記方法において、水溶性重合開始剤に代えて、或いは水溶性重合開始剤と共に、油性重合開始剤を用いても良い。

【0206】機械的に油滴を形成するミニエマルジョン法によれば、通常の乳化重合法とは異なり、油相に溶解させた離型剤が脱離することがなく、形成される樹脂粒子又は被覆層内に十分な量の離型剤を導入することが出来る。

【0207】ここで、機械的エネルギーによる油滴分散を行うための分散機としては、特に限定されるものではなく、例えば、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス(CLEAR MIX)」(エム・テックニック社製)、超音波分散機、機械式ホモジナイザー、マントンゴーリンおよび圧力式ホモジナイザー等を挙げることが出来る。又、分散粒子径としては、10～1000nmとされ、好ましくは50～1000nm、更に好ましくは30～300nmである。

【0208】なお、離型剤を含有する樹脂粒子又は被覆層を形成するための他の重合法として、乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法等の公知の方法を採用することも出来る。又、これらの重合法は、複合樹脂粒子を構成する樹脂粒子(核粒子)又は被覆層であって、離型剤を含有しないものを得るためにも採用することが出来る。

【0209】この重合工程(1)で得られる複合樹脂粒子の粒子径は、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定される質量平均粒径で10～1000nmの範囲にあることが好ましい。

【0210】又、複合樹脂粒子のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は48～74℃の範囲にあることが好ましく、52～64℃がより好ましい。

【0211】又、複合樹脂粒子の軟化点は95～140℃の範囲にあることが好ましい。

《2: 塩析/融着工程》この塩析/融着工程は、前記多段重合工程によって得られた複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析/融着させる(塩析と融着とを同時に起こさせる)ことによって、不定形(非球形)のトナー粒子を得る工程である。

【0212】本発明でいう塩析／融着とは、塩析（粒子の凝集）と融着（粒子間の界面消失）とが同時に起こること、又は、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。塩析と融着とを同時に行わせるためには、複合樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度（ $T_g$ ）以上の温度条件下において粒子（複合樹脂粒子、着色剤粒子）を凝集させる必要がある。

【0213】この塩析／融着工程では、複合樹脂粒子および着色剤粒子とともに、荷電制御剤等の内添剤粒子（数平均一次粒子径が10～1000nm程度の微粒子）を塩析／融着させてもよい。又、着色剤粒子は、表面改質されていてもよく、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することが出来る。

【0214】着色剤粒子は、水性媒体中に分散された状態で塩析／融着処理が施される。着色剤粒子が分散される水性媒体は、臨界ミセル濃度（CMC）以上の濃度で界面活性剤が溶解されている水溶液が好ましい。

【0215】着色剤粒子の分散処理に使用する分散機は、特に限定されないが、好ましくは、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス（CLEAR MIX）」（エム・テックニク社製）、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリン、圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、ゲッツマンミル、ダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0216】複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させるためには、複合樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に、臨界凝集濃度以上の塩析剤（凝集剤）を添加するとともに、この分散液を、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）以上に加熱することが必要である。

【0217】塩析／融着させるために好適な温度範囲としては、 $(T_g + 10^\circ\text{C}) \sim (T_g + 50^\circ\text{C})$ とされ、より好適な温度範囲は $(T_g + 15^\circ\text{C}) \sim (T_g + 40^\circ\text{C})$ とされる。又、融着を効果的に行なわせるために、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0218】《3：濾過・洗浄工程》この濾過・洗浄工程では、上記の工程で得られたトナー粒子の分散系から当該トナー粒子を濾別する濾過処理と、濾別されたトナー粒子（ケーキ状の集合物）から界面活性剤や塩析剤等の付着物を除去する洗浄処理とが施される。

【0219】ここに、濾過処理方法としては、遠心分離法、ヌッチェ等を使用して行う減圧濾過法、フィルタープレス等を使用して行う濾過法等特に限定されるものではない。

【0220】《4：乾燥工程》この乾燥工程は、洗浄処理されたトナー粒子を乾燥処理する工程である。

【0221】この工程で使用される乾燥機としては、スプレードライヤー、真空凍結乾燥機、減圧乾燥機等を挙げることが出来、静置棚乾燥機、移動式棚乾燥機、流動層乾燥機、回転式乾燥機、攪拌式乾燥機等を使用するこ

とが好ましい。

【0222】乾燥処理されたトナー粒子の水分は、5質量%以下であることが好ましく、2質量%以下がより好ましい。

【0223】なお、乾燥処理されたトナー粒子同士が、弱い粒子間引力で凝集している場合には、当該凝集体を解砕処理してもよい。解砕処理装置としては、ジェットミル、ヘンシェルミキサー、コーヒミル、フードプロセッサー等の機械式の解砕装置を使用することが出来る。

【0224】《5：添加剤を添加する工程》添加剤を添加する工程は、乾燥処理されたトナー粒子に脂肪酸金属塩、研磨性外部添加剤及び外部添加剤を添加してトナーを製造する工程である。この工程で使用される製造装置としては、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー等を使用することが好ましい。

【0225】本発明のトナーは、着色剤の不存在下において複合樹脂粒子を形成し、当該複合樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を加え、当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析／融着させることにより作製されることが好ましい。

【0226】このように、複合樹脂粒子の作製を着色剤の存在しない系で行うことにより、複合樹脂粒子を得るための重合反応が阻害されることない。このため、本発明のトナーによれば、優れた耐オフセット性が損なわれることはなく、トナーの蓄積による定着装置の汚染や画像汚れを発生させることはない。

【0227】又、複合樹脂粒子を得るための重合反応が確実に行われる結果、得られるトナー粒子中に単量体やオリゴマーが残留するようなことはなく、当該トナーを使用する画像形成方法の熱定着工程において、異臭を発生させることはない。

【0228】さらに、得られるトナー粒子の表面特性は均質であり、帯電量分布もシャープとなるため、鮮鋭性に優れた画像を長期にわたり形成することが出来る。このようなトナー粒子間における組成・分子量・表面特性が均質であるトナーによれば、接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法において、画像支持体に対する良好な接着性（高い定着強度）を維持しながら、耐オフセット性および巻き付き防止特性の向上を図ることが出来、適度の光沢を有する画像を得ることが出来る。

【0229】次に、トナー製造工程で用いられる各構成因子について、詳細に説明する。

《重合性単量体》本発明に用いられる樹脂（バインダー）を造るための重合性単量体としては、疎水性単量体を必須の構成成分とし、必要に応じて架橋性単量体が用いられる。又、下記するごとく酸性極性基を有する単量体又は塩基性極性基を有するモノマーを少なくとも1種類含有するのが望ましい。

【0230】《疎水性単量体》単量体成分を構成する疎



水性単量体としては、特に限定されるものではなく従来公知の単量体を用いることが出来る。又、要求される特性を満たすように、1種又は2種以上のものを組み合わせて用いることが出来る。

【0231】具体的には、モノビニル芳香族系単量体、アクリル酸エステル系単量体、ビニルエステル系単量体、ビニルエーテル系単量体、モノオレフィン系単量体、ジオレフィン系単量体、ハロゲン化オレフィン系単量体等を用いることが出来る。

【0232】ビニル芳香族系単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、3, 4-ジクロロスチレン等のスチレン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【0233】アクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、 $\beta$ -ヒドロキシアクリル酸エチル、 $\gamma$ -アミノアクリル酸プロピル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等が挙げられる。

【0234】ビニルエステル系単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等が挙げられる。

【0235】ビニルエーテル系単量体としては、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0236】モノオレフィン系単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0237】ジオレフィン系単量体としては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等が挙げられる。

【0238】《架橋性単量体》樹脂粒子の特性を改良するために架橋性単量体を添加しても良い。架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジエチレングリコールメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、フタル酸ジアリル等の不飽和結合を2個以上有するものが挙げられる。

【0239】《酸性極性基を有する単量体》酸性極性基を有する単量体としては、(a) カルボキシル基(-C

OOH)を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物及び(b) スルホン基(-SO<sub>3</sub>H)を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物を挙げることが出来る。

【0240】(a)の-COO基を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステル、およびこれらのNa、Zn等の金属塩類等を挙げることが出来る。

10 【0241】(b)の-SO<sub>3</sub>H基を有する $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和化合物の例としてはスルホン化スチレン、そのNa塩、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、そのNa塩等を挙げることが出来る。

【0242】《塩基性極性基を有するモノマー》塩基性極性基を有するモノマーとしては、(1) アミン基或いは4級アンモニウム基を有する炭素原子数1~12、好ましくは2~8、特に好ましくは2の脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(2) (メタ)アクリル酸アミド或いは随意N上で炭素原子数1~18のアルキル基でモノ又はジ置換された(メタ)アクリル酸アミド、(3) Nを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物及び(4) N、N-ジアリル-アルキルアミン或いはその四級アンモニウム塩を例示することが出来る。中でも、(1)のアミン基或いは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルが塩基性極性基を有するモノマーとして好ましい。

30 【0243】(1)のアミン基或いは四級アンモニウム基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルの例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、上記4化合物の四級アンモニウム塩、3-ジメチルアミノフェニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウム塩等を挙げることが出来る。

【0244】(2)の(メタ)アクリル酸アミド或いはN上で随意モノ又はジアリル置換された(メタ)アクリル酸アミドとしては、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド等を挙げることが出来る。

50 【0245】(3)のNを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニル-N-メチルピリジニウムクロリド、ビニル-N-エチルピリジニウムクロリド等を挙げることが出来る。

【0246】(4)のN,N-ジアリールアルキルアミンの例としては、N,N-ジアリルメチルアンモニウムクロリド、N,N-ジアリルエチルアンモニウムクロリド等を挙げることが出来る。

【0247】〈重合開始剤〉本発明で用いられるラジカル重合開始剤は、水溶性であれば適宜使用が可能である。例えば、過硫酸塩（例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等）、アゾ系化合物（例えば、4,4'-アゾビス4-シアノ吉草酸及びその塩、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩等）、パーオキシド化合物等が挙げられる。更に、上記ラジカル性重合開始剤は、必要に応じて還元剤と組み合わせレドックス系開始剤とする事が可能である。レドックス系開始剤を用いることにより、重合活性が上昇し、重合温度の低下が図れ、更に重合時間の短縮が達成出来好ましい。

【0248】重合温度は、重合開始剤の最低ラジカル生成温度以上であればどの温度を選択しても良いが例えば50〜90℃の範囲が用いられる。但し、常温開始の重合開始剤、例えば過酸化水素-還元剤（アスコルビン酸等）の組み合わせを用いる事で、室温又はそれ以上の温度で重合する事も可能である。

【0249】〈連鎖移動剤〉分子量を調整することを目的として、公知の連鎖移動剤を用いることが出来る。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプト基を有する化合物が用いられる。特に、メルカプト基を有する化合物は、加熱定着時の臭気を抑制し、分子量分布がシャープであるトナーが得られ、保存性、定着強度、耐オフセット性に優れるため好ましく用いられ、好ましいものとしては、例えば、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸プロピル、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸ペンチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸デシル、チオグリコール酸ドデシル、エチレングリコールのメルカプト基を有する化合物、ネオペンチルグリコールのメルカプト基を有する化合物、ペンタエリストールのメルカプト基を有する化合物を挙げることが出来る。このうち、トナー加熱定着時の臭気を抑制する観点で、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステルが、特に好ましい。

【0250】〈界面活性剤〉前述の重合性単量体を使用して、特にミニエマルジョン重合を行うためには、界面活性剤を使用して水系媒体中に油滴分散を行うことが好ましい。この際に使用することの出来る界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、下記のイオン性界面活性剤を好適な化合物の例として挙げることが出来る。

【0251】イオン性界面活性剤としては、例えば、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、

アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチルトリフェニルメタン-4,4-ジアゾビス-β-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム等）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム等）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等）が挙げられる。

【0252】又、ノニオン性界面活性剤も使用することが出来る。具体的には、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソルビタンエステル等をあげることが出来る。これら界面活性剤は、主に乳化重合時の乳化剤として使用されるが、他の工程又は他の目的で使用してもよい。

【0253】樹脂粒子の分子量は、100,000〜1,000,000の領域にピークもしくは肩を有する高分子量成分と、1,000から50,000未満の領域にピークもしくは肩を有する低分子量成分の両成分を少なくとも含有する樹脂が好ましい。さらに好ましくは、ピーク分子量で15,000〜100,000の部分にピーク又は肩を有する中間分子量体の樹脂を使用することが好ましい。

【0254】トナー或いは樹脂の分子量測定方法は、THF（テトラヒドロフラン）を溶媒としたGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による測定がよい。すなわち、測定試料0.5〜5mg、より具体的には1mgに対してTHFを1.0mL加え、室温にてマグネチックスターラー等を用いて攪拌を行い、十分に溶解させる。ついで、ポアサイズ0.45〜0.50μmのメンブランフィルターで処理した後に、GPCへ注入する。GPCの測定条件は、40℃にてカラムを安定化させ、THFを毎分1.0mLの流速で流し、1mg/mLの濃度の試料を約100μL注入して測定する。カラムは、市販のポリスチレンジェルカラムを組み合わせで使用することが好ましい。

【0255】例えば、昭和電工社製のShodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807の組合せや、東ソー社製のTSK gel G1000H、G2000H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000

H、TSK guard columnの組合せ等を挙げることが出来る。又、検出器としては、屈折率検出器（IR検出器）、或いはUV検出器を用いるとよい。試料の分子量測定では、試料の有する分子量分布を単分散のポリスチレン標準粒子を用いて作成した検量線を用いて算出する。検量線作成用のポリスチレンとしては10点程度用いるとよい。

【0256】〈凝集剤〉本発明で用いられる凝集剤は、金属塩の中から選択されるものが好ましい。

【0257】金属塩としては、一価の金属、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、二価の金属、例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の塩、マンガン、銅等の二価の金属塩、鉄、アルミニウム等の三価の金属塩等が挙げられる。

【0258】これら金属塩の具体的な例を以下に示す。一価の金属の金属塩の具体例として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、二価の金属の金属塩として塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等が挙げられる。三価の金属塩としては、塩化アルミニウム、塩化鉄等が挙げられる。これらは、目的に応じて適宜選択される。一般的には一価の金属塩より二価の金属塩のほうが臨界凝集濃度（凝析値或いは凝析点）が小さく、更に三価の金属塩の臨界凝集濃度は小さい。

【0259】臨界凝集濃度とは、水性分散液中の分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加し、凝集が起こる点の濃度を示している。この臨界凝集濃度は、ラテックス自身及び分散剤により大きく変化する。例えば、岡村誠三他著 高分子化学17, 601 (1960)等に記述されており、これらの記載に従えば、その値を知ることが出来る。又、別の方法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の $\zeta$ 電位を測定し、 $\zeta$ 電位が変化し出す点の塩濃度を臨界凝集濃度とすることも可能である。

【0260】本発明では、金属塩を用いて臨界凝集濃度以上の濃度になるように重合体微粒子分散液を処理する。この時、当然の事ながら、金属塩を直接加えるか、水溶液として加えるかは、その目的に応じて任意に選択される。水溶液として加える場合には、重合体粒子分散液の容量と金属塩水溶液の総容量に対し、添加した金属塩が重合体粒子の臨界凝集濃度以上になる必要がある。

【0261】本発明における凝集剤たる金属塩の濃度は、臨界凝集濃度以上であれば良いが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、更に好ましくは1.5倍以上添加される。

【0262】〈トナーの他の製造方法〉次に、本発明のトナーの他の好ましい製造方法として樹脂、着色剤、離型剤の各原料を有機溶剤中に溶解或いは分散して油相成分を形成する工程と、該油相成分を水性溶媒中で造粒する方法が挙げられる。

【0263】結着樹脂（バインダー樹脂）を可溶させる有機溶媒中に樹脂、荷電制御性樹脂、着色剤、離型剤を溶解又は分散して油性成分を作製する工程と、該油性成分を水系媒体中に分散させた状態からトナーを造粒する工程とを有する静電潜像現像用トナーの製造方法である。

【0264】結着樹脂を可溶化させる有機溶媒中に結着樹脂、着色剤、および離型剤を溶解・分散して油性成分を作製する工程とは、結着樹脂、荷電制御性樹脂、着色剤、および離型剤を結着樹脂を可溶化させる有機溶媒中に混合分散する工程である。

【0265】結着樹脂を可溶化させる有機溶媒としては、一般の有機溶媒が用いられる。例えば、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール等のアルコール、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類があげられるが、この中でも、樹脂の溶解性、脱溶剤性の点で、酢酸エチル、メチルエチルケトン等が好ましい。又、これらは単独で使用してもよく、混合して使用してもよい。

【0266】油性成分を水性媒体中に分散させた状態からトナーを造粒する工程とは、前記工程で作製された油性成分を水性媒体中に分散させた状態から固化させて粒子を作製し、これを乾燥させてトナーを得る工程である。

【0267】粒子作製方法としては、前記結着性樹脂、荷電制御性樹脂、着色剤、離型剤、その他の材料を溶媒に溶解分散させてなる溶液を、水系媒体中で懸濁分散し、その後前記溶媒を除去する方法、前記溶液に水性の貧溶媒を加えることにより粒子を析出させる方法、前記結着樹脂、荷電制御性樹脂、着色剤、離型剤、その他の材料を含む加熱溶解物を水系媒体中で熔融分散し、その後冷却して粒子を形成する方法、重合性単量体、着色剤、離型剤、その他の材料を含む混合液を水系媒体中で懸濁分散し、その後前記単量体を重合させる方法等が挙げられる。

【0268】前記水性媒体としては、主として水が用いられるが、水溶性溶媒を混合しても構わない。さらに分散剤を添加することが粒径分布上好ましい。分散剤としては、例えば、リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、シリカ、セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸等が挙げられる。分散剤の量は、母液100質量部に対して、0～20質量部が好ましい。

【0269】粒子作製のための攪拌方法としては、剪断

を加えることが望ましく、ホモジナイザー、コロイドミル、ディゾルバー、等が用いられる。

【0270】乾燥には、通気乾燥装置、噴霧乾燥装置、回転乾燥装置、気流乾燥装置、流動層乾燥装置、伝熱加熱型乾燥装置、凍結乾燥装置等が知られており、いずれも用いることが出来る。

【0271】〈着色剤〉本発明のトナーは、上記の複合樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析／融着して得られる方法を含め、特に限定はなく公知の着色剤が広く用いられる。

【0272】本発明に係るトナーを構成する着色剤（複合樹脂粒子との塩析／融着に供される着色剤粒子）としては、各種の無機顔料、有機顔料、染料を挙げることが出来る。無機顔料としては、従来公知のものをを用いることが出来る。具体的な無機顔料を以下に例示する。

【0273】黒色の顔料としては、例えば、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。

【0274】これらの無機顔料は所望に応じて単独又は複数を選択併用する事が可能である。又顔料の添加量は重合体に対して2～20質量%であり、好ましくは3～15質量%が選択される。

【0275】磁性トナーとして使用する際には、前述のマグネタイトを添加することが出来る。この場合には所定の磁気特性を付与する観点から、トナー中に20～60質量%添加することが好ましい。

【0276】有機顔料及び染料としても従来公知のものをを用いることが出来る。具体的な有機顔料及び染料を以下に例示する。

【0277】マゼンタ又はレッド用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド3、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド6、C. I. ピグメントレッド7、C. I. ピグメントレッド15、C. I. ピグメントレッド16、C. I. ピグメントレッド48：1、C. I. ピグメントレッド53：1、C. I. ピグメントレッド57：1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド139、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド222等が挙げられる。

【0278】オレンジ又はイエロー用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー15、

C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー94、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー185、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー156等が挙げられる。

【0279】グリーン又はシアン用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブルー15：2、C. I. ピグメントブルー15：3、C. I. ピグメントブルー16、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられる。

【0280】又、染料としては、例えば、C. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いることが出来、又これらの混合物も用いることが出来る。

【0281】これらの有機顔料及び染料は、所望に応じて、単独又は複数を選択併用することが可能である。又、顔料の添加量は、重合体に対して2～20質量%であり、好ましくは3～15質量%が選択される。

【0282】本発明に係るトナーを構成する着色剤（着色剤粒子）は、表面改質されていてもよい。表面改質剤としては、従来公知のものをを使用することが出来、具体的にはシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤等を好ましく用いることが出来る。

【0283】シランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。チタンカップリング剤としては、例えば、味の素社製の「ブレンアクト」と称する商品名で市販されているTTS、9S、38S、41B、46B、55、138S、238S等、日本曹達社製の市販品A-1、B-1、TOT、TST、TAA、TAT、TLA、TOG、TBSTA、A-10、TBT、B-2、B-4、B-7、B-10、TBSTA-400、TTS、TOA-30、TSDMA、TTAB、TTOP等が挙げられる。アルミニウムカップリング剤としては、

例えば、味の素社製の（ブレンアクトAL-M）等が挙げられる。

【0284】これらの表面改質剤の添加量は、着色剤に対して0.01～20質量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～5質量%とされる。

【0285】着色剤粒子の表面改質法としては、着色剤粒子の分散液中に表面改質剤を添加し、この系を加熱して反応させる方法を挙げることが出来る。

【0286】表面改質された着色剤粒子は、濾過により採取され、同一の溶媒による洗浄処理と濾過処理が繰り返された後、乾燥処理される。

【0287】〈離型剤〉本発明のトナーは、離型剤を内包した樹脂粒子を水系媒体中に於いて融着させたトナーであることが好ましい。この様に樹脂粒子中に離型剤を内包させた樹脂粒子を着色剤粒子と水系媒体中で塩析／融着させることで、微細に離型剤が分散されたトナーを\*

\*得ることが出来る。

【0288】本発明のトナーでは、離型剤として、低分子量ポリプロピレン（数平均分子量＝1500～9000）や低分子量ポリエチレン等が好ましく、特に好ましくは、下記式で表されるエステル系化合物である。

【0289】 $R^1-(OCO-R^2)_n$

式中、 $n$ は1～4の整数、好ましくは2～4、さらに好ましくは3～4、特に好ましくは4である。 $R^1$ 、 $R^2$ は、各々置換基を有しても良い炭化水素基を示す。 $R^1$ は、炭素数1～40、好ましくは1～20、さらに好ましくは2～5がよい。 $R^2$ は、炭素数1～40、好ましくは16～30、さらに好ましくは18～26がよい。

【0290】次に代表的な化合物の例を以下に示す。

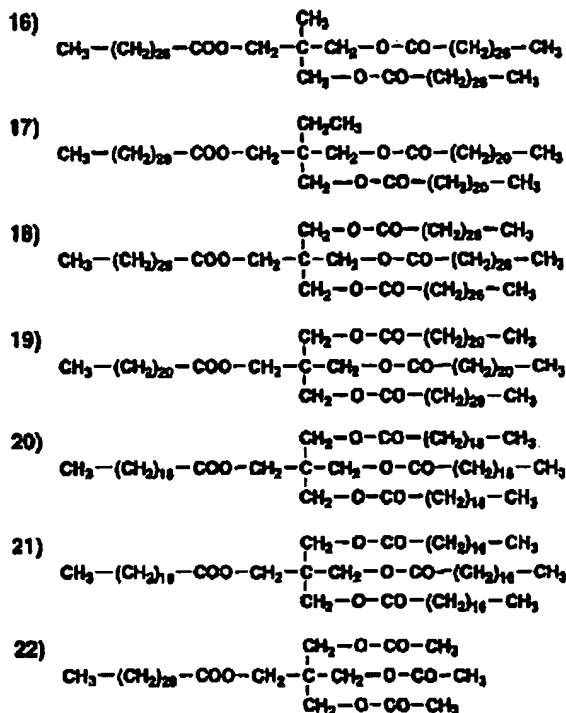
【0291】

【化13】

- 1)  $CH_3-(CH_2)_{12}-COO-(CH_2)_{17}-CH_3$
- 2)  $CH_3-(CH_2)_{15}-COO-(CH_2)_{17}-CH_3$
- 3)  $CH_3-(CH_2)_{20}-COO-(CH_2)_{21}-CH_3$
- 4)  $CH_3-(CH_2)_{14}-COO-(CH_2)_{18}-CH_3$
- 5)  $CH_3-(CH_2)_{20}-COO-(CH_2)_6-O-CO-(CH_2)_{20}-CH_3$
- 6)  $CH_3-(CH_2)_{20}-COO-(CH_2)_2-\overset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O-CO-(CH_2)_{20}-CH_3$
- 7)  $CH_3-(CH_2)_{22}-COO-(CH_2)_2-\overset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-O-CO-(CH_2)_{22}-CH_3$
- 8)  $CH_3-(CH_2)_{22}-COO-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}-CH_2-O-CO-(CH_2)_{22}-CH_3$
- 9)  $CH_3-(CH_2)_{25}-COO-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}-CH_2-O-CO-(CH_2)_{25}-CH_3$
- 10)  $\begin{array}{c} CH_2-O-CO-(CH_2)_{20}-CH_3 \\ | \\ CH-O-CO-(CH_2)_{20}-CH_3 \\ | \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_{20}-CH_3 \end{array}$
- 11)  $\begin{array}{c} CH_2-O-CO-(CH_2)_{22}-CH_3 \\ | \\ CH-O-CO-(CH_2)_{22}-CH_3 \\ | \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_{22}-CH_3 \end{array}$
- 12)  $\begin{array}{c} CH_2-OH \\ | \\ CH-O-CO-(CH_2)_{20}-CH_3 \\ | \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_{20}-CH_3 \end{array}$
- 13)  $\begin{array}{c} CH_2-OH \\ | \\ CH-O-CO-(CH_2)_{22}-CH_3 \\ | \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_{22}-CH_3 \end{array}$
- 14)  $\begin{array}{c} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_{21}-CH_3 \end{array}$
- 15)  $\begin{array}{c} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_{22}-CH_3 \end{array}$

【0292】

50 【化14】



【0293】上記化合物の添加量は、トナー全体に対し1～30質量%、好ましくは2～20質量%、さらに好ましくは3～15質量%である。

【0294】本発明のトナーでは、ミニエマルジョン重合合法により樹脂粒子中に上記離型剤を内包させ、着色粒子とともに塩析融着させて作製することが好ましい。

【0295】〈トナーの好ましい形状の範囲〉本発明のトナーの形状係数は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0296】

形状係数 = (最大径/2)<sup>2</sup> × π / 投影面積

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。又、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して本発明に係る形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0297】本発明のトナーとしては、トナー粒子の粒径をD(μm)とすると、自然対数lnDを横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であるトナーで

あることが好ましい。

【0298】相対度数(m1)と相対度数(m2)との和(M)が70%以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現像の発生を確実に抑制することが出来る。

【0299】本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数lnD(D:個々のトナー粒子の粒径)を0.23間隔で複数の階級(0～0.23:0.23～0.46:0.46～0.69:0.69～0.92:0.92～1.15:1.15～1.38:1.38～1.61:1.61～1.84:1.84～2.07:2.07～2.30:2.30～2.53:2.53～2.76・・・)に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザーにより測定されたサンプルの粒径データを、1/0ユニットを介してコンピュータに転送し、当該コンピュータにおいて、粒度分布分析プログラムにより作成されたものである。

【0300】《粒度分布測定条件》

1:アパーチャー:100μm

2:サンプル調製法:電解液「ISOTON R-2」(コールターサイエンティフィックジャパン社製)50～100mLに界面活性剤(中性洗剤)を適量加えて攪拌し、これに測定試料10～20mgを加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。

【0301】トナーについては、形状構成が下記のトナ

ーを使用することで、トナー表面における外部添加剤の存在状が均一になり、帯電量分布がシャープになるとともに高い流動性が得られる。その結果、現像性、細線再現性に優れ、安定したクリーニング性をより長期にわたって形成することが出来る。

【0302】さらに本発明者等は、個々のトナー粒子の微小な形状に着目して検討を行った結果、現像装置内部において、トナー粒子の角部分の形状が変化して丸くなり、その部分が外部添加剤の埋没を促進させ、帯電量の変化、流動性、クリーニング性を低下させていることが判明した。又、摩擦帯電によってトナー粒子に電荷を付与する場合には、特に角部分では外部添加剤が埋没しやすくなり、トナー粒子の帯電が不均一になりやすいと推定されるがこれをも有効に防止出来る。

【0303】即ち、本発明のトナーは、形状係数の変動係数が16%以下であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であって、形状係数が1.0~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であるトナーを用いることが好ましい。

【0304】又、本発明のトナーは、角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であり、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であって、形状係数が1.0~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であることが好ましい。

【0305】本発明のトナーは、形状係数が1.2~1.6の範囲にあるトナー粒子の割合が65個数%以上であり、形状係数の変動係数が16%以下であるトナー粒子であることが好ましい。

【0306】さらに、本発明に係るトナー粒子の粒径をD( $\mu\text{m}$ )とすると、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数( $m_1$ )と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数( $m_2$ )との和(M)が70%以上であるトナーを用いることが好ましい。

【0307】「現像剤」本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよい。

【0308】一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、或いはトナー中に0.1~0.5 $\mu\text{m}$ 程度の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤としたものがあげられ、いずれも使用することが出来る。

【0309】又、キャリアと混合して二成分現像剤として用いる場合は、キャリアの磁性粒子として、例えば、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることが出来る。これらの磁性粒子の中ではフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子の体積平均粒径は15~100 $\mu\text{m}$ が好ましく、25~80 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0310】キャリアの体積平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス(HELOS)」(シンパティック(SYMPATEC)社製)により測定することが出来る。

【0311】キャリアは、磁性粒子が更に樹脂により被覆されているもの、或いは樹脂中に磁性粒子を分散させたいわゆる樹脂分散型キャリアが好ましい。コーティング用の樹脂組成としては、特に限定は無いが、例えば、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、エステル系樹脂或いはフッ素含有重合体系樹脂等が用いられる。又、樹脂分散型キャリアを構成するための樹脂としては、特に限定されず公知のものを使用することが出来、例えば、スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素系樹脂、フェノール樹脂等を使用することが出来る。

【0312】「画像形成方法」次に、本発明の画像形成方法に用いられる画像形成装置について説明する。

【0313】図4は本発明の画像形成方法に用いられる画像形成装置の一例を示す断面構成図である。

【0314】図中、2は像形成体である感光体ドラムであり、アルミニウム製のドラム基体の外周面に感光体層である有機光導電体(OPC)を形成してなるもので矢印方向に所定の速度で回転する。

【0315】図4において、図示しない原稿読み取り装置にて読み取った情報に基づき、半導体レーザ光源21から露光光が発せられる。これをポリゴンミラー22により、図4の紙面と垂直方向に振り分け、画像の歪みを補正するf $\theta$ レンズ13を介して、感光体面上に照射され静電潜像を作る。像形成体である感光体ドラム2は、あらかじめ帯電器15により一様帯電され、像露光のタイミングにあわせて時計方向に回転を開始している。

【0316】感光体ドラム面上の静電潜像は、現像器16により現像され、形成された現像像はタイミングを合わせて搬送されてきた転写紙18に転写器17の作用により転写される。さらに感光体ドラム2と転写紙18は分離器(分離極)9により分離されるが、トナー像は転写紙18に転写担持されて、定着器10へと導かれ定着される。

【0317】感光体面に残留した未転写のトナー等は、クリーニング器11のクリーニングブレード1にて清掃され、帯電前露光(PCL)12にて残留電荷を除き、次の画像形成のため再び帯電器15により、一様帯電される。

【0318】「トナーリサイクルシステム」トナーリサイクルを行うための方式としては特に限定されるものではないが、例えば、クリーニング部で回収されたトナーを搬送コンベア或いは搬送スクリーンによって補給用トナーホッパー、現像器或いは補給用トナーと中間室によって混合して現像器へ供給する方法等をあげることが出来る。好ましくは現像器へ直接戻す方式或いは中間室に

て補給用トナーとリサイクルトナーを混合して供給する方式を挙げることが出来る。

【0319】図5はトナーリサイクル装置の一例を示す部材斜視構成図である。この方式は現像器へリサイクルトナーを直接戻す方式である。クリーニングブレード1で回収された未転写トナーはトナークリーニング器11内の搬送スクリュウによってトナーリサイクルパイプ24に集められ、更にこのリサイクルパイプの受け口25から現像器16に戻され、再び現像剤として使用される。

【0320】図5は又、本発明に係る画像形成装置に着脱自在のプロセカートリッジの斜視図でもある。この図5では斜視構造を判りやすくするため感光体ユニットと現像剤ユニットを分離した図面になっているが、これを全部一体化したユニットとして着脱自在に画像形成装置に搭載出来る。この場合、感光体ドラム、現像器、クリーニング器及びリサイクル部材が一体となりプロセカートリッジを構成している。

【0321】又、上記画像形成装置は、感光体ドラムと、帯電器、現像器、クリーニング器或いはリサイクル部材等の少なくとも一つを含むプロセカートリッジを搭載する形態にすることも出来る。

【0322】次に、転写紙は代表的には普通紙であるが、現像後の未定着像を転写可能なものなら、特に限定されず、OHP用のPETベース等も無論含まれる。

【0323】又、前記したとおりクリーニングブレード1は、厚さ1～30mm程度のゴム状弾性体を用い、材質としてはウレタンゴムが最も良く用いられる。これは感光体に圧接して用いられるため熱を伝え易く、本発明においては解除機構を設け、画像形成動作を行っていない時には感光体から離しておくのが望ましい。

【0324】本発明は、電子写真法による画像形成装置、特にコンピュータ等からのデジタル画像データで変調した変調ビームにより感光体上に静電潜像を形成する装置に使用することも出来る。

【0325】近年、感光体ドラム上に静電潜像を形成し、この潜像を現像して可視画像を得る電子写真等の分野において、画質の改善、変換、編集等が容易で高品質の画像形成が可能なデジタル方式を採用した画像形成方法の研究開発が盛んになされている。

【0326】この画像形成方法及び装置に採用されるコンピュータ又は複写原稿からのデジタル画像信号により光変調する走査光学系として、レーザ光学系に音響光学変調器を介在させ、当該音響光学変調器により光変調する装置、半導体レーザを用い、レーザ強度を直接変調する装置があり、これらの走査光学系から一様に帯電した感光体上にスポット露光してドット状の画像を形成する。

【0327】前述の走査光学系から照射されるビームは、裾が左右に広がった正規分布状に近似した丸状や楕

円状の輝度分布となり、例えばレーザビームの場合、通常、感光体上で主走査方向或いは副走査方向の一方或いは両者が20～100μmという極めて狭い丸状或いは楕円状である。

【0328】「定着装置」本発明のトナーは、トナー像が形成された転写紙を、定着器を構成する加熱ローラーと加圧ローラーとの間を通して定着する工程を含む画像形成方法（本発明の画像形成方法）に好適に使用される。

10 【0329】図6は、本発明の画像形成方法において使用する定着器の一例を示す断面図である。

【0330】図中、定着器（定着装置）は、加熱ローラー70と、これに当接する加圧ローラー72とを備えている。なお、Tは転写紙（画像形成支持体）18上に形成されたトナー像である。

【0331】加熱ローラー70は、フッ素樹脂又は弾性体からなる被覆層82が芯金81の表面に形成されてなり、線状ヒーターよりなる加熱部材75を内包している。

20 【0332】芯金81は金属から構成され、その内径は10～70mmとされる。芯金81を構成する金属としては特に限定されるものではないが、例えば鉄、アルミニウム、銅等の金属或いはこれらの合金を挙げることが出来る。

【0333】芯金81の肉厚は0.1～1.5mmとされ、省エネルギーの要請（薄肉化）と、強度（構成材料に依存）とのバランスを考慮して決定される。例えば、0.57mmの鉄よりなる芯金と同等の強度を、アルミニウムよりなる芯金で保持するためには、その肉厚を

30 0.8mmとする必要がある。

【0334】被覆層82の表面層を構成するフッ素樹脂としては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）およびPFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオアルキルビニルエーテル共重合体）等を例示することが出来る。

【0335】フッ素樹脂からなる被覆層82の表面層の厚みは10～500μmとされ、好ましくは15～400μmとされる。

40 【0336】フッ素樹脂からなる被覆層82の表面層の厚みが10μm未満であると、被覆層としての機能を十分に発揮することが出来ず、定着器としての耐久性を確保することが出来ない。一方、500μmを超えると、ローラの熱伝導性が低下してトナーの熔融が不十分となる。

【0337】又、被覆層82を構成する弾性体としては、LTV、RTV、HTV等の耐熱性の良好なシリコーンゴムおよびシリコーンスポンジゴム等を用いることが好ましい。

50 【0338】被覆層82を構成する弾性体のアスカーC硬度は、80°未満とされ、好ましくは60°未満とさ



れる。又、弾性体からなる被覆層 82 の厚みは 0.1 ~ 3.0 mm とされ、好ましくは 0.1 ~ 2.0 mm とされる。

【0339】被覆層 82 を構成する弾性体のアスカール C 硬度が 80° を超える場合、および当該被覆層 82 の厚みが 0.1 mm 未満である場合には、定着のニップを大きくすることが出来ず、ソフト定着の効果（例えば、平滑化された界面のトナー層による色再現性の向上効果）を発揮することが出来ない。

【0340】加熱部材 75 としては、ハロゲンヒーターを好適に使用することが出来る。加圧ローラー 72 は、弾性体からなる被覆層 84 が芯金 83 の表面に形成されてなる。被覆層 84 を構成する弾性体としては特に限定されるものではなく、ウレタンゴム、シリコンゴム等の各種軟質ゴムおよびスポンジゴムを挙げることが出来るが、被覆層 82 を構成するものとして例示したシリコンゴムおよびシリコンスポンジゴムを用いることが好ましい。

【0341】被覆層 84 を構成する弾性体のアスカール C 硬度は、80° 未満とされ、好ましくは 70° 未満、更に好ましくは 60° 未満とされる。又、被覆層 84 の厚みは 0.1 ~ 3.0 mm とされ、好ましくは 0.1 ~ 2.0 mm とされる。

【0342】被覆層 84 を構成する弾性体のアスカール C 硬度が 80° を超える場合、および被覆層 84 の厚みが 0.1 mm 未満である場合には、定着のニップを大きくすることが出来ず、ソフト定着の効果を発揮することが出来ない。

【0343】芯金 83 を構成する材料としては特に限定されるものではないが、アルミニウム、鉄、銅等の金属又はそれらの合金を挙げることが出来る。

【0344】加熱ローラー 70 と加圧ローラー 72 との当接荷重（総荷重）としては、通常 40 ~ 350 N とされ、好ましくは 50 ~ 300 N、さらに好ましくは 50 ~ 250 N とされる。この当接荷重は、加熱ローラー 10 の強度（芯金 75 の肉厚）を考慮して規定され、例えば 0.3 mm の鉄よりなる芯金を有する加熱ローラーにあっては、250 N 以下とすることが好ましい。

【0345】又、耐オフセット性および定着性の観点から、ニップ幅としては 4 ~ 10 mm であることが好ましく、当該ニップの面圧は  $0.6 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^5$  Pa であることが好ましい。

【0346】図 6 に示した定着装置による定着条件の一例を示せば、定着温度（加熱ローラー 70 の表面温度）が 150 ~ 210℃ とされ、定着線速が 80 ~ 640 m / 秒とされる。

【0347】本発明において使用する定着装置には、必要に応じてクリーニング機構を付与してもよい。この場合には、シリコンオイルを定着部の上ローラー（加熱ローラー）に供給する方式として、シリコンオイルを

含浸したパッド、ローラー、ウェップ等で供給し、クリーニングする方法が使用出来る。

【0348】シリコンオイルとしては耐熱性の高いものが使用され、ポリジメチルシリコン、ポリフェニルメチルシリコン、ポリジフェニルシリコン等が使用される。粘度の低いものは使用時に流出量が大きくなることから、20℃における粘度が  $1 \sim 100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  のものが好適に使用される。

【0349】但し、本発明による効果は、シリコンオイルを供給しない、又は、シリコンオイルの供給量がきわめて低い定着装置により、画像を形成する工程を含む場合に特に顕著に発揮される。従って、シリコンオイルを供給する場合であっても、その供給量は A4 用紙 1 枚当たり 2 mg 以下とすることが好ましい。

【0350】シリコンオイルの供給量を A4 用紙 1 枚当たり 2 mg 以下とすることにより、定着後の転写紙（画像支持体）に対するシリコンオイルの付着量が少なくなり、転写紙へ付着したシリコンオイルによるボールペン等の油性ペンの記入しづらさがなく、加筆性が損なわれることはない。

【0351】又、シリコンオイルの変質による耐オフセット性の経時的な低下、シリコンオイルによる光学系や帯電極の汚染等の問題を回避することが出来る。

【0352】ここに、シリコンオイルの供給量は、所定温度に加熱した定着装置（ローラー間）に転写紙（A4 サイズの白紙）を連続して 100 枚通過させ、通紙前後における定着装置の質量変化（ $\Delta w$ ）を測定して算出される（ $\Delta w / 100$ ）。

【0353】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0354】「脂肪酸金属塩の製造例 1」（ステアリン酸亜鉛の例）

原材料としてステアリン酸ナトリウムの 1 質量% の水溶液（溶液 a）と硫酸亜鉛の 0.2 質量% の水溶液（溶液 b）を準備した。次いで直径 6 cm のタービン羽根を有する攪拌装置付きの 2 L の容器を用意し、タービン羽根を 350 回転 / 分に回転させた。この容器に液温 80℃ に加熱した溶液 a と溶液 b を当量比が 1 : 1 になるよう別方向から同時に投入した。尚、全量投入する時間は 10 秒以内で行った。全量投入後、80℃ の温度条件で 10 分間熟成し、反応を終結させてステアリン酸亜鉛スラリーを作製した。次に、このステアリン酸亜鉛スラリーを濾過し、2 回水洗浄後メタノールで洗浄した。洗浄後、常圧で 90℃ にて乾燥して「ステアリン酸亜鉛」を製造した。得られた「ステアリン酸亜鉛」の結晶転移開始温度は 100℃ であった。

【0355】「脂肪酸金属塩の製造例 2」（ステアリン酸カルシウムの例）

脂肪酸金属塩の製造例 1 において、溶液 b を塩化カルシ

ウムの0.5質量%の水溶液に変更し、液温を65℃とし、乾燥を65℃に変更した以外は製造例1と同様にして「ステアリン酸カルシウム」を製造した。得られた「ステアリン酸カルシウム」の結晶転移開始温度は73℃であった。

【0356】「脂肪酸金属塩の製造例3」（ステアリン酸リチウムの例）

脂肪酸金属塩の製造例1において、溶液bを水酸化リチウムの0.5質量%の水溶液に変更し、液温を70℃とし、メタノールで洗浄せず、乾燥を70℃に変更した以外は製造例1と同様にして「ステアリン酸リチウム」を製造した。得られた「ステアリン酸リチウム」の結晶転移開始温度は76℃であった。100℃であった。

【0357】「比較用脂肪酸金属塩の製造例1」（比較用ステアリン酸亜鉛の例）

原材料としてステアリン酸ナトリウムの5質量%の水溶液（溶液c）と硫酸亜鉛の2質量%の水溶液（溶液d）\*

\*を準備した。次いで直径6cmのタービン羽根を有する攪拌装置付きの2Lの容器を用意し、タービン羽根を350回転/分に回転させた。この容器に液温を80℃に加熱した溶液cと溶液dを当量比が1:1になるよう別方向から同時に投入した。尚、全量投入する時間は10秒以内で行った。全量投入後、80℃の温度条件で10分間熟成し、反応を終結してステアリン酸亜鉛スラリーを作製した。次に、このステアリン酸亜鉛スラリーを濾過し、2回水洗浄後メタノールで洗浄した。洗浄後、常圧で110℃にて乾燥して「比較用ステアリン酸亜鉛」を製造した。得られた「比較用ステアリン酸亜鉛」の結晶転移開始温度は100℃であった。

【0358】得られた「脂肪酸金属塩製造例1～3」、及び「比較用脂肪酸金属塩製造例1」の物性値を表1に示す。

【0359】

【表1】

脂肪酸金属塩 製造例	化合物名	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	水分量 (質量%)	遊離脂肪酸 (質量%)
1	ステアリン酸 亜鉛	1.2	0.9	0.43
2	ステアリン酸 カルシウム	3.5	0.2	0.12
3	ステアリン酸 リチウム	0.8	2.1	0.09
比較用1	ステアリン酸 亜鉛	4.5	2.4	0.77

【0360】「無機/有機複合微粒子の製造例」平均粒子径1.2 $\mu\text{m}$ のスチレン/アクリル有機微粒子（ガラス転移点95℃）100gに対して一次粒子径が30nmの表面を酸化スズ処理した酸化チタン粒子「ET-300W」（石原産業社製）を40g添加し、40分間タービュラミキサにて混合した後、振動ミルで60分間混合した。次いで、粉体表面改質装置「ハイブリダイザ」（奈良機械製作所社製）で周速80m/秒、90℃の条件で3分間処理して有機微粒子表面に酸化チタンが固着された「無機/有機複合微粒子」を製造した。

【0361】「無機/有機複合微粒子」の円形度係数は0.950、固着率は53.4%であった。

【0362】「金属酸化物（チタン酸ストロンチウム）製造例」炭酸ストロンチウム600gと酸化チタン320gをボールミルで、8時間湿式混合した後濾過乾燥した。この混合物を50N/cm<sup>2</sup>の力を掛けて成型し、1100℃の温度で8時間仮焼した。その後機械粉碎し「チタン酸ストロンチウム」を製造した。

【0363】「チタン酸ストロンチウム」の個数平均粒径は0.7 $\mu\text{m}$ 、円形度係数は0.954であった。

【0364】「疎水性シリカaの製造例」一次粒子径0.007 $\mu\text{m}$ のヒュームドシリカ100質量部を高速ミキサーを有する容器に入れ、窒素雰囲気中で8500

rpmで攪拌しながら、ジメチルジクロロシラン20質量部を噴霧し、更に5分間攪拌を続けた後、得られたパウダリーキッドを窒素気流下で200℃で3時間還流攪拌を行なった。その後、常温まで冷却し「疎水性シリカa」を製造した。

【0365】「疎水性シリカbの製造例」「疎水性シリカa」の製造例において、一次粒子径0.007 $\mu\text{m}$ のヒュームドシリカの代わりに一次粒子径0.033 $\mu\text{m}$ のヒュームドシリカを、ジメチルジクロロシランの代わりにオクテトリメトキシシランを使用した以外は、「疎水性シリカa」と同様にして「疎水性シリカb」を製造した。

【0366】「疎水性酸化チタンcの製造例」マグネチックスターラーとトラップとを備えた丸底フラスコで110℃、24時間乾燥された5質量部の酸化チタン（個数平均粒径0.030 $\mu\text{m}$ のアナターゼ型酸化チタン）に、150質量部の脱水トルエンと1.5質量部のノルマルブチルトリメトキシシランを加え、更に緩衝剤として酢酸を0.5質量部加えた。得られた懸濁液を50～60℃で7時間還流させ、室温に冷却し、その後、吸引濾過した。

【0367】続いて濾物をトルエンで洗浄し、110℃で4時間乾燥を行なった。さらにエタノールで吸引濾過

し、110℃で4時間乾燥し、メノー乳鉢で粉碎して白色粉末状物質の「疎水性酸化チタンc」を製造した。製造した。

【0368】「疎水性酸化チタンdの製造例」「疎水性酸化チタンc」の製造において、個数平均粒径0.030μmのアナターゼ型酸化チタンの代わりに個数平均粒径0.092μmの酸化チタン（ルチル、アナターゼ比率60:40）を、ノルマルブチルトリメトキシシランの代わりにオクチルトリメトキシシランを使用した以外は同様にして「疎水性酸化チタンd」を製造した。

【0369】「トナー粒子の製造例」

（ラテックス：1HML）

（1）核粒子の作製（第1段重合）

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5Lのセパラブルフラスコに、アニオン系界面活性剤（ドデシルスルホン酸ナトリウム：SDS）7.08gをイオン交換水3010gに溶解させた界面活性剤溶液（水系媒体）を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。

【0370】この界面活性剤溶液に、重合開始剤（過硫酸カリウム：KPS）9.2gをイオン交換水200gに溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を75℃とした後、スチレン70.1g、n-ブチルアクリレート19.9g、メタクリル酸10.9gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を75℃にて2時間にわたり加熱、攪拌することにより重合（第1段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液）を作製した。これを「ラテックス（1H）」とする。

【0371】（2）中間層の形成（第2段重合）

攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン105.6g、n-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸6.4g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル5.6gからなる単量体混合液に、前記離型剤「例示化合物19」72.0gを添加し、80℃に加温し溶解させて「単量体溶液」を作製した。

【0372】一方、アニオン系界面活性剤（SDS）

1.6gをイオン交換水2700mLに溶解させた界面活性剤溶液を80℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である「ラテックス（1H）」を固形分換算で28g添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス（CLEARMIX）」（エム・テック社製）により、前記「単量体溶液」を混合分散させ、均一な分散粒子径（284nm）を有する乳化粒子（油滴）を含む「分散液（乳化液）」を作製した。

【0373】次いで、この「分散液（乳化液）」に、重合開始剤（KPS）5.1gをイオン交換水240mLに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750mLとを添加し、この系を80℃にて3時間にわたり加熱攪拌

することにより重合（第2段重合）を行い、ラテックス（高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液）を製造した。これを「ラテックス（1HM）」とする。

【0374】（3）外層の形成（第3段重合）

上記のようにして得られた「ラテックス（1HM）」に、重合開始剤（KPS）7.4gをイオン交換水200mLに溶解させた開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下に、スチレン300g、n-ブチルアクリレート95g、メタクリル酸15.3g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル10.4gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。

【0375】滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合（第3段重合）を行った後、28℃まで冷却しラテックス（高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に例示化合物19）が含まれている複合樹脂粒子の分散液）を製造した。このラテックスを「ラテックス（1HML）」とする。

【0376】この「ラテックス（1HML）」を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000および13,000にピーク分子量を有するものであり、又、この複合樹脂粒子の個数平均粒径は102nmであった。

【0377】「トナー粒子1~5の製造例」n-ドデシル硫酸ナトリウム57.0gをイオン交換水1700mLに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、カーボンブラック「リーガル330」（キャボット社製）420.0gを徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」（エム・テック社製）を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液（以下、単に「着色剤分散液」ともいう。）を作製した。この「着色剤分散液」における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」（大塚電子社製）を用いて測定したところ、重量平均粒子径で112nmであった。

【0378】トナー用樹脂粒子の製造例で得られた「ラテックス（1HML）」420.7g（固形分換算）と、イオン交換水900gと、「着色剤分散液」166gを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置、粒径および形状のモニタリング装置を取り付けた反応容器（攪拌板2段で、その交差角αは25°）に入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを11.0に調整した。

【0379】次いで、塩化マグネシウム6水和物12.1gをイオン交換水1000mLに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後昇温を開始し、この系を6~10分間かけて90±3℃まで昇温した（昇温速度：10℃/分）。

【0380】その状態で、「コールターカウンターTA

「2」にて会合粒子の粒径を測定し、体積平均粒径が5.5 $\mu\text{m}$ になった時点で、塩化ナトリウム80.4gをイオン交換水1000mLに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、熟成処理として液温度85 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ にて0.5～15時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。その後、8 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で30 $^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した会合粒子をヌッチェを用いて濾過し、イオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、フラッシュジェットドライヤーを用いて吸気温度60 $^{\circ}\text{C}$ にて乾燥させ、ついで流動層乾燥機を用いて60 $^{\circ}\text{C}$ ※

\*の温度で乾燥させ「トナー粒子」を製造した。

【0381】前記塩析/融着段階および形状制御工程のモニタリングにおいて、攪拌回転数、および加熱時間を制御することにより、形状および形状係数の変動係数を制御し、粒径および粒度分布の変動係数を任意に調整して「トナー粒子1～5」を製造した。

【0382】表2に「トナー粒子1～5」の粒径、形状係数、変動係数等を示す。

【0383】

【表2】

トナー粒子	トナー 個数平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	トナー 3.17 $\mu\text{m}$ 以下の割合 (%)	形状係数			角がないトナー 粒子の割合 (%)	個数分布の 変動係数 (%)	n1とn2 の和n (%)
			1.0～1.6 の割合 (%)	1.2～1.6 の割合 (%)	変動係数 (%)			
1	5.8	3.1	74.1	65.8	15.8	61	24.2	70.8
2	5.4	2.6	68.4	65.4	15.4	52	24.5	65.5
3	5.8	3.4	70.4	65.1	15.2	48	26.4	64.8
4	5.8	8.6	64.4	59.1	19.4	41	28.9	67.5
5	5.7	0.8	46.5	42.8	30.4	39	32.5	38.6

【0384】「トナーの製造例」以上のようにして得られた「トナー粒子1～5」に、脂肪酸金属塩、研磨性外部添加剤、外部添加剤を表3～5に示す割合で添加し、10Lのヘンシェルミキサーを回転翼の周速を40m/秒に設定し10分間混合し「トナー1～5」を製造し ※

※た。

【0385】表3～5に「トナー1～5」の外部添加剤の添加量、円形度計数等を示す。

【0386】

【表3】

トナー	脂肪酸金属塩				備考
	製造例	化合物名	添加量 (質量%)	円形度係数	
1	1	ステアリン酸亜鉛	0.1	0.91	実施例1
2	2	ステアリン酸カルシウム	0.05	0.84	実施例2
3	3	ステアリン酸リチウム	0.7	0.78	実施例3
4	1	ステアリン酸亜鉛	0.1	0.91	比較例1
5	比較用1	ステアリン酸亜鉛	0.4	0.97	比較例2

【0387】

【表4】

トナー	研磨性外部添加剤				無機/有機複合粒子 固着度 (%)	備考
	化合物名	添加量 (質量%)	粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	円形度計数		
1	無機/有機複合粒子	0.4	1.2	0.950	53.4	実施例1
2	無機/有機複合粒子	0.4	1.2	0.950	53.4	実施例2
3	チタン酸ストロンチウム	0.9	0.7	0.954	—	実施例3
4	無機/有機複合粒子	0.4	1.2	0.950	53.4	比較例1
5	無機/有機複合粒子	0.4	1.2	0.950	53.4	比較例2

【0388】

【表5】

トナー	外部添加剤の添剂量				トナー表面に存在する外部添加剤の個数			備考
	シリカa (質量部)	シリカb (質量部)	チタンc (質量部)	チタンd (質量部)	0.005~ 0.025 $\mu$ m (%)	0.025~ 0.080 $\mu$ m (%)	0.080~ 0.500 $\mu$ m (%)	
1	0.5	0.4	0.5	0.6	86.3	11.5	2.2	実施例1
2	0.5	0.4	0.5	0.6	86.3	11.5	2.2	実施例2
3	0.5	0.4	0.5	0.6	86.3	11.5	2.2	実施例3
4	0.5	0.4	0.5	0.6	86.3	11.5	2.2	比較例1
5	0.5	0.4	0.5	0.6	86.3	11.5	2.2	比較例2

【0389】「樹脂被覆キャリアの製造例」フェライト芯材粒子は、 $MnO$ を22mol%、 $Fe_2O_3$ を78mol%を、湿式ボールミルで2時間粉碎、混合し乾燥させた後に、900℃で2時間保持することにより仮焼成し、これをボールミルで3時間粉碎しスラリー化し、このスラリー液に分散剤及びバインダーを添加し、スプレードライヤーにより造粒、乾燥し、その後1200℃、3時間本焼成を行い製造した。フェライト芯材粒子の抵抗は $4.3 \times 10^8 \Omega$ であった。

【0390】被覆用樹脂微粒子は、まず、界面活性剤として炭素数12のアルキル基を有するベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた水溶液媒体中の濃度を0.3質量%とした乳化重合法により、シクロヘキシルメタクリレート/メチルメタクリレート(共重合比5/5)の共重合体を合成して製造した。被覆用樹脂微粒子の体積平均一次粒径は0.1 $\mu$ m、重量平均分子量(Mw)は200,000、数平均分子量(Mn)は91,000、 $Mw/Mn=2.2$ 、軟化点温度( $T_{sp}$ )は230℃、ガラス転移温度( $T_g$ )は110℃であった。

【0391】次に、フェライト芯材粒子100質量部と被覆用樹脂微粒子2質量部を、撹拌羽根付き高速撹拌混合機に投入し、120℃で30分間撹拌混合して、機械的衝撃力の作用を使用して体積平均粒径61 $\mu$ mの「樹脂被覆キャリア」を製造した。

【0392】「現像剤の製造例」添加剤が添加された「トナー1~5」の各々と、「樹脂被覆キャリア」とを混合し、トナー濃度が6質量%の「現像剤1~5」の各々を製造した。

【0393】「感光体の製造例」ポリアミド樹脂「アミランCM-8000」(東レ社製)30gをメタノール900mL、1-ブタノール100mLの混合溶媒中に投入し50℃で加熱溶解した。この液を外径60mm、長さ360mmの円筒状アルミニウム導電性支持体上に塗布し、0.5 $\mu$ m厚の「中間層」を形成した。

【0394】次に、シリコン樹脂「KR-5240」(信越化学社製)10gを酢酸t-ブチル1000mLに溶解し、これにチタンルフタロシアニン「Y-TiOPc」(特開昭64-17066号公報記載)10gを混入しサンドミルを用いて20時間分散し、塗工液を製造した。この液を用いて、前記「中間層」上に塗布し、0.3 $\mu$ m厚の「電荷発生層」を形成した。

【0395】次に、CTM「T-1」(N-(4-メチルフェニル)-N-(4-( $\beta$ -フェニルスチリル)フェニル)-p-トルイジン)150gと粘度平均分子量2万のポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-200」(三菱ガス化学社製)200gを1,2-ジクロロエタン1000mLに溶解し、電荷輸送層塗工液を製造した。この液を円形スライドホッパーにて塗布を行った後、100℃で1時間乾燥し、22 $\mu$ m厚の「電荷輸送層」を形成した。

【0396】次いで、CTM「T-1」30gと粘度平均分子量8万のポリカーボネート樹脂「ユーピロンZ-800」(三菱ガス化学社製)50gを1,2-ジクロロエタン1000mLに溶解した塗工液を、「電荷輸送層」の上に円形スライドホッパーにて塗布を行った後、100℃で1時間乾燥し、5 $\mu$ m厚の「オーバーコート層」を形成し、「感光体」を製造した。

【0397】「実写評価」トナーリサイクルシステムを搭載した市販のデジタル複写機「Konica Sitis 7020」(コニカ株式会社製)の改造機(クリーニング部を改造:弾性クリーニングブレードによるクリーニング方式で、ホルダーと像形成体との交差角 $\phi$ が25°)に実施例で製造した「感光体」と「現像剤1~5」を搭載し、「トナー1~5」を用い、高温高湿環境下(温度33℃、相対湿度80%)で画素率8%の画像を連続して30万枚プリントを行った後、画像ぼけ、カブリ、ハーフトーンの均一性、微細ドットのトナー散り等について評価した。

【0398】〈クリーニングブレード減耗量〉10万枚プリント後、クリーニングブレードをクリーニング装置より取り外し、レーザー顕微鏡で減耗により消失した部分を測長した。減耗量は15 $\mu$ m以内であれば問題ないレベルである。

【0399】〈感光体減耗量〉プリント開始前の感光体外径と30万枚プリント後の感光体外径の差より感光体の減耗量を算出した。減耗量は10 $\mu$ m以内であれば問題ないレベルである。

【0400】〈トナーすり抜け〉画像白地部にクリーニング装置から感光体上にトナーがすり抜け、画像汚れとして検知された枚数で評価した。

【0401】〈感光体のトナーフィルミング〉1万枚プリント毎に、感光体表面を肉眼で観察して評価した。

【0402】〈感光体の寿命〉露光量を最大にしたときのカブリ濃度（転写紙に対する非画像部の相対濃度）が0.01を超えた時点のプリント枚数で評価した。カブリ濃度は「デンスitomーターPDA-65」（コニカ社製）で測定した。

【0403】〈画像ぼけ〉画像全面に文字サイズ5ポイントの文字画像を形成し、局所的に画像がぼける、もしくはトナーが画像周辺に滲む部分が検知されるまでのプリント枚数にて評価した。

【0404】〈カブリ〉画像全面に文字サイズ5ポイントの文字画像を形成し、非画像部のカブリを目視にて評価した。

【0405】

ランク◎：カブリなく良好

ランク○：カブリほとんどなく良好、実用上問題ないレベル

ランク×：カブリ有り実用上問題のレベル

〈ハーフトーンの均一性〉ハーフトーンの均一性は目視にて判断し、ハーフトーン画像の均一性を目視にて評価\*

	ブレード 減耗量 ( $\mu\text{m}$ )	感光体 減耗量 ( $\mu\text{m}$ )	トナーの すり抜け	感光体の トナーフィルミング	感光体 寿命	画像評価			
						ぼけ	カブリ	ハーフトーン の均一性	微細ドットの トナー散り
実施例1	2.1	2.1	30万枚まで なし	30万枚まで なし	30万枚以上	30万枚まで なし	◎	A	◎
実施例2	4.1	3.1	25万枚で発生	30万枚まで なし	30万枚以上	30万枚まで なし	◎	A	○
実施例3	4.3	3.4	25万枚で発生	30万枚まで なし	30万枚以上	30万枚まで なし	◎	B	○
比較例1	21	16.2	2万枚で発生	1万枚で発生	9万枚	2万枚で発生	×	D	×
比較例2	16	18.2	5万枚で発生	3万枚で発生	8万枚	5万枚で発生	×	D	×

【0409】トナーリサイクルシステムを搭載したプリンターで高温高湿環境下、低画素率の画像を連続プリントすることは外部添加剤埋没が促進されるため厳しい条件となるが、本発明内のトナー1～3（実施例1～3）は、何れも実用上問題ないレベルにあるのに対し、本発明外のトナー4及び5（比較例1、2）は実用上問題有るレベルであることが判った。

【0410】

【発明の効果】実施例で実証したごとく、本発明による画像形成方法とトナーは、クリーニングブレードの減耗を少なく、長期にわたりトナーのすり抜けを発生させず、感光体の減耗を少なくし、トナーフィルミングを発生させないことにより感光体の寿命を延ばし、高温高湿でプリントしても画像カブリや画像ぼけがなく、ハーフトーンが均一で、且つ微細ドットのトナー散りが少ない画像が得られる優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

\*した。

【0406】

ランクA：ムラの無い均一な画像

ランクB：スジ状の薄いムラが存在

ランクC：スジ状の薄いムラが数本存在

ランクD：スジ状のはっきりしたムラが数本以上存在  
〈微細ドットのトナー散り〉画像全面に10%網点画像を形成し、ルーペにてドット周辺のトナー散りを観察した。

【0407】

ランク◎：トナー散りがほとんど検知出来ない

ランク○：微かにトナー散りがあるが、注視しなければ気づかない程度

ランク×：トナー散りが容易に検知出来、実用上問題のレベル

評価結果を表6に示す。

【0408】

【表6】

【図1】本発明におけるクリーニング機構の一例を示す構成図である。

【図2】弾性クリーニングブレード1により、像形成体2上のトナーがかき落とされる状況を示す図である。

【図3】弾性クリーニングブレード1のホルダー3と像形成体2のなす交差角 $\phi$ を説明する図である。

40 【図4】本発明の画像形成方法に用いれる画像形成装置の一例を示す断面構成図である。

【図5】トナーのリサイクル装置の一例を示す部材斜視構成図である。

【図6】本発明の画像形成方法において使用する定着器の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 弾性クリーニングブレード

2 像形成体（感光体ドラム）

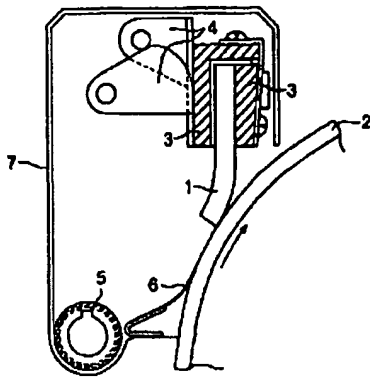
3 ホルダー

50 4 当接圧をかけるための部材

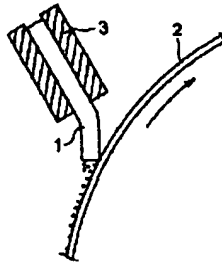
- 5 廃トナー搬送部  
6 ガイド板  
11 クリーニング器  
12 帯電前露光 (PCL)  
13  $f\theta$  レンズ

- 16 現像器  
17 転写器  
18 転写紙  
 $\phi$  交差角

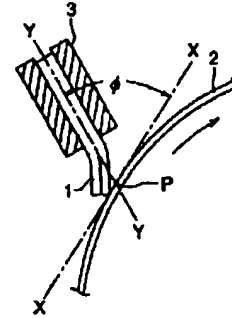
【図1】



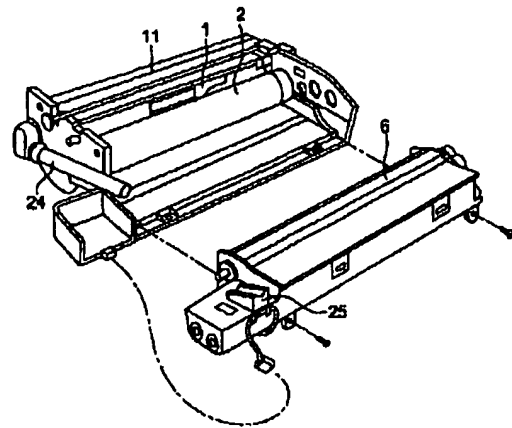
【図2】



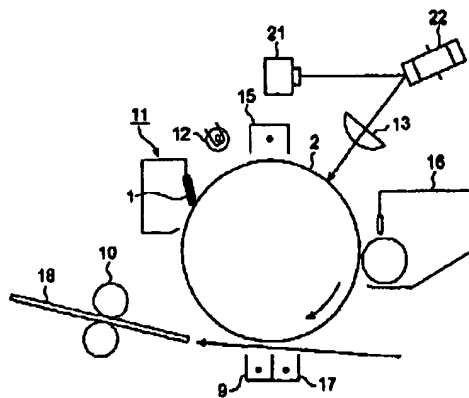
【図3】



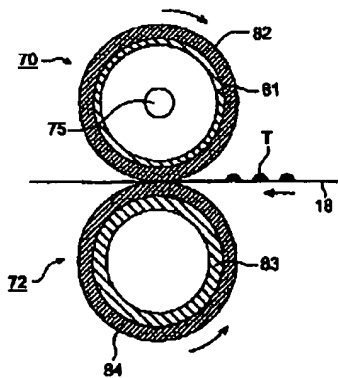
【図5】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
G 0 3 G 15/08	5 0 7	G 0 3 G 15/08	5 0 7 L
21/10			5 0 7 D
		21/00	3 1 8
			3 2 6
(72)発明者 大柴 知美		Fターム(参考)	2H005 AA08 AA15 AB06 CA02 CA14
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式			CA30 CB07 CB08 CB13 DA07
会社内			EA05 EA07 EA10
(72)発明者 小鶴 浩之			2H077 AA37 AC16 EA14
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式			2H134 GA01 GB02 HD01 HD02 HD04
会社内			HD05 HD06 HD11 HD19 JA02
(72)発明者 柳 さゆり			JA11 KD08 KF07 KG07 KH15
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式			KH17
会社内			